

Thèse de Doctorat

François BAERT

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Discipline : Chimie Organique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou

Soutenue le 2 octobre 2015

Thèse N° : 78148

Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux

JURY

Rapporteurs :

Laurence VIGNAU, Professeur des universités, Bordeaux INP
Pierre AUDEBERT, Professeur des universités, ENS Cachan

Examineurs :

Muriel HISSLER, Professeur des universités, Université de Rennes 1
Bruno JOUSSELME, Ingénieur, CEA Saclay

Directeurs de Thèse :

Philippe BLANCHARD, Directeur de recherche, Université d'Angers
Philippe LERICHE, Professeur des universités, Université d'Angers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Marc Sallé, directeur du laboratoire MOLTECH-*Anjou* où se sont déroulés ces travaux, pour son accueil et l'excellente ambiance qui y règne.

Je remercie Jean Roncali pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe Systèmes Conjugués Linéaires et je n'oublie pas qu'il fut le premier à retenir ma candidature puis à accepter de diriger ma thèse avant la défection de l'entreprise partenaire. Merci d'avoir redirigé ma candidature vers les deux Philippe !

Je remercie Laurence Vignau et Pierre Audebert d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, mais également Muriel Hissler et Bruno Jousset pour leur participation au jury en tant qu'examinateurs.

Je tiens évidemment à remercier mes directeurs de thèse, Philippe Leriche et Philippe Blanchard, et à leur témoigner ma reconnaissance pour m'avoir recruté, encadré, conseillé, guidé et soutenu, mais aussi pour la liberté qu'ils ont su me donner dans mes travaux et la confiance qu'ils m'ont accordée. Vous êtes les meilleurs, et de loin ! J'ai eu beaucoup de chance d'effectuer cette thèse avec vous.

En particulier, merci Philippe L. pour tes techniques de chimiste « à la papa » qui ont plus d'une fois résolu mes problèmes. Malgré le grand nettoyage nécessaire après ton passage, ça valait le coup !

Philippe B., tu es la personne la plus gentille du monde. Je me souviens d'avoir été choqué de t'entendre dire « Ah la la, il exagère. », la chose la plus violente que tu aies dite en trois ans ! Au fait, j'attends toujours l'andouillette grillée au barbecue !

Merci aussi à Olivier Segut et à Clément Cabanetos pour leur aide précieuse dans la réalisation et la caractérisation des cellules solaires. Merci Clément pour ta grande connaissance de l'OPV qui s'étend bien au-delà de 2011 et pour t'occuper d'autant de choses au laboratoire. Comment faisait-on sans toi ?!

Merci à toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à ce travail : Eva Kirchner pour son travail préalable sur les dérivés de quaterthiophène, Romain Curnier, stagiaire de BTS, pour son aide au cours des étapes de synthèse de la cyclopentadithiophénone, ainsi que Mohamed Darari, stagiaire de M1, pour tout le travail fourni autour du composé DAD-1, de la synthèse à la réalisation des cellules solaires. Merci aussi à Magali Allain pour la résolution des structures cristallines, Ingrid Freuze et Sonia Ouledkram pour la spectrométrie de masse, Olivier Alévêque pour les EQE et son support pour les cellules en général, Benjamin Ziegler et Virginie Silvestre pour la RMN, Valérie Bonnin et Cécile Mézière pour les analyses élémentaires.

Pour la fabrication des cellules optimisées au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces de l'Ecole Polytechnique, je tiens à remercier Bernard Geffroy, Denis Tondelier, Gijun Seo et Sungyeop Jung.

Merci encore à David, stagiaire de BTS, non, de licence, ou plutôt de master ? En thèse ? Ah, d'accord. Pardon, merci encore à David Canevet, maître de conférences, pour nos longues discussions sérieuses... ou moins sérieuses. Mais qui réussira à convaincre l'autre ?!

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans les post-docs Dora Demeter, Ali Yassin, et surtout Carmen Villegas, la voleuse de livre toujours partante pour s'amuser (Allez, ok !) avec qui nous chantions en duo la seule chanson espagnole que je connaisse, pourtant inconnue en Espagne « erase una vez, un lobito bueno... »,).

Je n'oublie pas les très vieux doctorants Pierre-Yves Blanchard (« c'est à chier ! »), Guillaume Bastien et ses bonbons et Victorien Jeux avec qui nous avons eu de nombreuses et longues discussions de chimie organique ! Et comment oublier Yoann, « le dernier doctorant ! C'est mon ami mais plus pour longtemps ! » Et dire qu'avec Vincent on avait un tube planétaire dans les mains... Je parle de DB bien sûr ! J'ai hâte que l'on refasse de la musique ensemble !

Je pense aussi aux plus-si-jeunes doctorants : Jérémie Grolleau le robot (ou le lézard on ne le saura jamais), Clément Dalinot, je me souviendrai longtemps de cette soirée de la SCF-BPL, « vas-y Marc, amuse toi ! » (tu reprendras bien un petit œuf de caille ?), Thibaud Menanteau (un jour on la fera cette partie de 7 Wonders !) et Corentin Benoit, je compte sur toi pour faire la pub de ma ville et du maroilles !

Il y a aussi les petits derniers (pas pour longtemps !) : Antoine “kArL” Labrunie dit le mangeur de pommes (ou de bananes ?), dit le chanteur ~~à la voie d'ange~~, Antoine “La Vieille” Busseau (qui connaît tout, vraiment tout, mais sur n'importe quoi ! Même l'histoire de tous les personnages de Mortal Kombat !) et Sihame Bkhach et la technique des écouteurs pour ne pas avoir à parler !

Enfin, un grand merci à mes “camarades de promo” : Caroline Melan, j'ai apprécié nos séances de thérapies, Alexandre Faurie toujours présent pour râler (oui c'est moi qui dis ça !) et Vincent Croué (« un vrai débile, un vrai débi-i-ile, tu es trop débile Boulbi ! ») qui a migré pour partager mon bureau en troisième année, tu ne réalisais pas ton erreur ! Merci à vous trois pour tous les bons moments partagés au labo et en dehors, pour ces trois ans de badminton qui m'ont coûté plus d'un genou et d'une épaule et pour avoir écouté mes réquisitoires contre un peu tout et n'importe quoi.

Cette thèse, c'était un truc de psychopathe !

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	9
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1 : LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	15
I. INTRODUCTION	17
II. LE PHOTOVOLTAÏQUE.....	18
III. CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES	21
A. <i>Historique</i>	21
B. <i>Principe de fonctionnement et caractérisation des dispositifs</i>	22
C. <i>Evolution et optimisation des dispositifs</i>	26
1. Panorama des technologies	26
1.1. Couche photoactive	26
1.2. Architectures	27
2. L'Ingénierie moléculaire au service des performances	30
2.1. Matériaux accepteurs d'électron.....	31
2.1.a. Les fullerènes et leurs dérivés.....	31
2.1.b. Accepteurs non-fullerènes.....	34
2.1.b. (i) Petites molécules	34
2.1.b. (ii) Polymères.....	36
2.2. Matériaux donneurs d'électron	38
2.2.a. Polymères	38
2.2.b. Petites molécules.....	40
2.3. Considération sur l'efficacité d'une molécule pour l'OPV	44
IV. OBJECTIFS DE LA THESE	47
CHAPITRE 2 : α,ω-BIS(DICYANOVINYL)QUATERTHIOPHENES	51
I. INTRODUCTION	53
II. SERIE A : PONTAGE DES UNITES DICYANOVINYLES ET DE L'ESPACEUR.....	56
A. <i>Synthèse</i>	57
1. Synthèse des blocs électro-attracteurs latéraux.....	57
2. Synthèse des espaceurs bithiophène et cyclopentadithiophène centraux.....	58
3. Assemblage des blocs	59
B. <i>Analyses cristallographiques</i>	61
C. <i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	63
D. <i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	65
E. <i>Analyses thermiques</i>	66
F. <i>Caractérisation optique des films</i>	67
G. <i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	69
H. <i>Conclusion</i>	74
III. SERIE B.....	75
A. <i>Synthèse</i>	75
B. <i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	76
C. <i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	77
D. <i>Analyses thermiques</i>	78
E. <i>Caractérisation optique des films</i>	79
F. <i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	81
G. <i>Conclusion</i>	82

IV.	VERS UNE VERSION SOLUBLE DE 4T-3	84
A.	<i>Synthèse</i>	84
B.	<i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	84
C.	<i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	85
D.	<i>Analyses thermiques</i>	86
E.	<i>Caractérisation optique des films</i>	87
F.	<i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	88
G.	<i>Conclusion</i>	90
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE 2	91
CHAPITRE 3 : SYSTEMES CONJUGUES DERIVES DU THIENO[2,3-b]INDOLE.....		93
I.	INTRODUCTION	95
II.	PETITES MOLECULES <i>PUSH-PULL</i> DERIVEES DU THIENO[2,3-B]INDOLE	97
A.	<i>Synthèse</i>	97
B.	<i>Analyses thermiques</i>	98
C.	<i>Analyses cristallographiques</i>	100
D.	<i>Modélisation moléculaire</i>	103
E.	<i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	105
F.	<i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	106
G.	<i>Caractérisation optique des films</i>	107
H.	<i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	108
I.	<i>Conclusion</i>	111
III.	MOLECULES <i>PUSH-PULL</i> ETENDUES DERIVEES DU THIENO[2,3-B]INDOLE	113
A.	<i>Synthèse</i>	113
B.	<i>Modélisation moléculaire</i>	114
C.	<i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	115
D.	<i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	116
E.	<i>Analyses thermiques</i>	117
F.	<i>Caractérisation optique des films</i>	118
G.	<i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	119
H.	<i>Conclusion</i>	121
CHAPITRE 4 : SYSTEMES CONJUGUES SYMETRIQUES A CŒUR ELECTRO-ATTRACTEUR.....		123
I.	INTRODUCTION	125
II.	MOLECULES A CŒUR DITHIEN-2-YLDICYANOETHYLENE	129
A.	<i>Synthèse</i>	129
1.	Synthèse du composé DAD-1.....	129
2.	Synthèse du composé DAD-2.....	130
B.	<i>Analyses cristallographiques</i>	133
C.	<i>Modélisation moléculaire</i>	135
D.	<i>Caractérisation des propriétés optiques en solution</i>	136
E.	<i>Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution</i>	138
F.	<i>Analyses thermiques</i>	140
G.	<i>Caractérisation optique des films</i>	140
H.	<i>Elaboration et caractérisation des cellules solaires</i>	141
III.	CONCLUSION DU CHAPITRE 4	144
CONCLUSION GENERALE		145

PARTIE EXPÉRIMENTALE	149
I. GENERAL INFORMATIONS	151
II. SYNTHETIC PROCEDURES	152
III. FABRICATION DES CELLULES	176
A. <i>Cellules bicouches (PHJ) préparées au laboratoire MOLTECH-Anjou</i>	<i>176</i>
B. <i>Cellules HHJ préparées au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces.....</i>	<i>177</i>
IV. SPECTROSCOPIE DE PHOTOCOURANT – EQE	178
V. EVALUATION DE LA MOBILITE DES TROUS EN REGIME SCLC	178
A. <i>Principe.....</i>	<i>178</i>
B. <i>Mise en œuvre expérimentale.....</i>	<i>179</i>
ANNEXE CRISTALLOGRAPHIQUE	181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189

Liste des abréviations et symboles

A	Matériau accepteur d'électrons
AM	<i>Air Mass</i>
ATG	Analyse thermogravimétrique
BHJ	<i>Bulk heterojunction</i>
BODIPY	bore-dipyrométhène
BT	Benzothiadiazole
CN-PPV	Poly(cyanophénylènevinylène)
CPDT	Cyclopentadithiophène
CV	Voltampérométrie cyclique
D	Matériau donneur d'électrons
DCB	Dichlorobenzène
DCE	Dichloroéthane
DCV	Dicyanovinyle
DCVIO	Dicyanovinylindanone
DFT	<i>Density functional Theory</i>
DME	Diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPP	Dicétopyrrolopyrrole
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DSSC	<i>Dyes Sensitized Solar Cells</i>
DTDE	Dithiène-2-ylidicyanoéthylène
E_g	Largeur de la bande interdite d'un matériau (eV)
E_{pa}	Potentiel de pic anodique (V)
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique (V)
EQE	Efficacité quantique externe
Et_3N	Triéthylamine
FAB	<i>Fast atom bombardment</i>
Fc^+/Fc	Couple ferrocénium/ferrocène
FF	Facteur de forme
h	Constante de Planck
HHJ	<i>Hybrid heterojunction</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i>
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
IR	Infrarouge
J	Densité de courant ($mA \cdot cm^{-2}$)
J_{max}	Densité de courant maximale ($mA \cdot cm^{-2}$)
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit ($mA \cdot cm^{-2}$)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation</i>
NBS	N-bromosuccinimide
$n-BuLi$	<i>n</i> -butyllithium
NDI	Naphtalènediimide
nT	Oligothiophène
nTV	Oligo(thiénylènevinylène)

oCPDTDM	Cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophènedicyanométhylène
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
ONL	Optique non-linéaire
OPV	Photovoltaïque organique
OSC	Cellules solaires organiques
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
Pc	Phtalocyanines
PC ₆₁ BM	Phényl-C61-butyrat de méthyle
pCPDTDM	Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophènedicyanométhylène
PCE	<i>Power conversion efficiency (%)</i>
PDI	Pérylènediimide
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PHJ	<i>Planar Heterojunction</i>
P _i	Puissance lumineuse incidente (mW.cm ⁻²)
P _{max}	Puissance maximale (mW.cm ⁻²)
PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PV	Photovoltaïque
SCLC	<i>Space charge limited current</i>
SCO	Semi-conducteur organique
SMOSC	<i>Single Material Organic Solar Cell</i>
SubPc	Subphtalocyanine
T _d	Température de décomposition (°C)
TEP	Tonnes d'équivalent pétrole
T _f	Température de fusion (°C)
THF	Tétrahydrofurane
TI	Thiéno[2,3-b]indole
TMS	Tétraméthylsilyle
TOF	<i>Time-of-flight</i>
TPA	Triphénylamine
UV	Ultraviolet
V	Tension (V)
V _{max}	Tension maximale (V)
V _{oc}	Tension de circuit ouvert (V)
W	Travail de sortie d'un matériau (eV)
α-NPB	4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phénylamino]biphényl
ε	Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
ε ₀	Permittivité du vide (F.cm ⁻¹)
ε _r	Permittivité relative d'un matériau
η	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
λ	Longueur d'onde (nm)
μ _h	Mobilité des trous (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
ν	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Φ _f	Rendement quantique de fluorescence

Introduction générale

Produire de l'énergie. En voilà un challenge ! Présente en toute chose, au centre de toutes les attentions, l'énergie ne peut être produite. Aux Hommes de la transformer le plus efficacement possible, pour leur usage. Source de conflits, l'énergie est aussi source de découvertes : l'arc pour chasser, les bateaux à voiles, les moulins à vent, à eau, la machine à vapeur, les moteurs thermiques, l'électricité, la pile, l'effet photovoltaïque, les télévisions 4K !

L'énergie, c'est toute une histoire. Et celle du photovoltaïque nous intéresse ici plus particulièrement.

Dans le contexte socio-économique actuel d'extinction des ressources fossiles, d'accroissement de la population et de prise de conscience environnementale, les énergies renouvelables sont devenues crédibles et incontournables. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque occupe une place de choix en raison de son abondance et de son faible impact écologique. Si les cellules solaires à base de silicium ont démontré leur efficacité, leur production très énergivore ralentit la croissance de ce marché. La mise au point de dispositifs stables et peu coûteux permettant la transformation efficace de la lumière en électricité est donc nécessaire pour la démocratisation de cette source d'énergie.

Ainsi, le premier chapitre du présent manuscrit reviendra sur les points clés du développement du photovoltaïque puis un aperçu des technologies existantes sera dressé avant de se focaliser sur les cellules solaires organiques. Nous verrons que les avancées dans ce domaine passent à la fois par des progrès technologiques et par l'élaboration de nouveaux matériaux. Au cœur de ces dispositifs d'architectures variées se trouvent en effet deux matériaux photoactifs, l'un accepteur d'électrons, l'autre donneur. Il s'agit de semi-conducteurs organiques capables à la fois d'absorber la lumière et de transporter les charges générées. Différentes stratégies d'ingénierie moléculaire ont déjà été mises en œuvre pour satisfaire à ces propriétés et un panorama des structures engendrées, molécules et polymères, sera dressé.

Depuis les années 2000, l'équipe Systèmes Conjugués Linéaires (SCL) du laboratoire MOLTECH-Anjou travaille sur la synthèse et la caractérisation de petites molécules pour une utilisation en tant que matériau donneur dans les cellules solaires organiques. Avant cela, elle s'est intéressée à l'impact de la rigidification de systèmes conjugués à base d'unité thiophène sur leurs propriétés électroniques. Le travail présenté dans les chapitres suivants réunit ces deux grandes thématiques autour de trois familles de molécules (Figure 1).

La rigidification par pontage covalent des systèmes conjugués permettra de moduler les propriétés électroniques de ces nouveaux matériaux. La mise au point de nouvelles stratégies de synthèse et l'optimisation de celles-ci devront assurer leur accessibilité.

Ainsi, la rigidification de dérivés du quaterthiophène substitués en positions terminales par des groupements dicyanovinyles fera l'objet du deuxième chapitre. Deux stratégies de pontage seront évaluées avec une première série de composés. L'étude des relations structure-propriétés-performances photovoltaïques permettra la sélection d'un candidat à partir duquel une seconde série de molécules sera développée.

Introduction générale

Au cours du chapitre 3, les propriétés optiques et électroniques de composés de type *push-pull* basés sur le noyau rigide thiéno[2,3-b]indole seront modulées en fonction de la nature du substituant sur l'azote (**R**), de la nature de l'espaceur conjugué (π) et celle du bloc électro-attracteur (**A**).

Enfin, le dernier chapitre portera sur une nouvelle famille de molécules construites autour d'un centre dithiène-2-ylidicyanoéthylène, ponté ou non, fonctionnalisé en périphérie par des unités triphénylamine.

Le potentiel de tous ces nouveaux composés comme matériaux donneurs dans des cellules solaires sera évalué et l'impact positif ou négatif des différents types de rigidification sur leurs propriétés sera discuté.

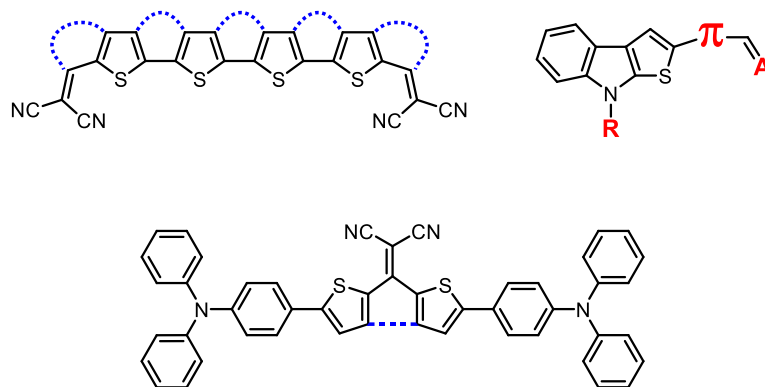


Figure 1 : Structures générales des trois familles de composés étudiées.

Chapitre 1 :

Le photovoltaïque organique

I. Introduction

La croissance de la population mondiale et l'extension de l'espérance de vie associées à un comportement toujours plus énergivore ont rapidement amené la consommation énergétique annuelle mondiale vers des sommets. De 965 millions de tonnes d'équivalent pétrole (TEP) en 1900, celle-ci est passée de 2 milliards de TEP en 1950 à 8 milliards en 2000. En 2013, elle atteignait les 12,7 milliards de TEP soit approximativement 533×10^{18} joules.¹

Pour produire son électricité, l'humanité s'est naturellement tournée vers les ressources disponibles dans son environnement. Si le bois a d'abord été exploité, le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont venus le remplacer rapidement et durablement. Présentant la fâcheuse tendance à être inépuisablement épuisables, ces ressources fossiles génèrent aussi de grandes quantités d'oxydes de soufre, d'azote, de suies et le célèbre dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre.

Être capable de toujours fournir les populations en énergie et ce de manière écologique, voilà le challenge auquel il faut répondre.

Pour ce faire, les sources d'énergies renouvelables semblent appropriées. Propres, plus sûres et inépuisables, celles-ci sont multiples : vagues, marées, rivières, vents, chaleur interne de la Terre et rayonnement solaire en sont des exemples. Cette dernière tout particulièrement recèle un potentiel énorme avec environ $3\,186\,000 \times 10^{18}$ joules reçus à la surface de la Terre en un an, soit 6000 fois la consommation actuelle, toutes énergies confondues.²

La lumière solaire peut être vue comme la somme de trois composantes : le rayonnement provenant directement du soleil après passage dans l'atmosphère, le rayonnement diffus issu de processus de diffraction et réflexion par les nuages et le rayonnement dû à l'albédo, c'est à dire au pouvoir réfléchissant des surfaces.³

L'énergie solaire est exploitable de différentes manières. Parmi les utilisations thermiques, on peut citer l'exploitation passive pour le chauffage des habitations ou des locaux et l'utilisation de chauffe-eau solaires pour des usages sanitaires. En outre, il est aussi possible de produire de l'électricité et ce, de deux façons.

La première passe par des systèmes thermodynamiques basés sur la concentration du rayonnement solaire puis la transformation de la chaleur en énergie mécanique puis électrique. Plusieurs technologies cohabitent : tours à concentration optique, miroirs cylindro-paraboliques, miroirs de Fresnel, et moteur Stirling. La seconde possibilité repose quant à elle sur l'exploitation de l'effet photovoltaïque.

¹ (a) <http://www.bp.com>, BP statistical review of world energy 2014 (b) <https://www.iea.org>, Key World Energy Statistics 2014.

² <https://www.iea.org>, Solar Energy Perspectives 2011

³ <http://www.photovoltaique.info>

II. Le photovoltaïque

Du grec ancien “photos” (φωτος) signifiant lumière, clarté et du nom de famille du physicien Alessandro Volta, un effet photovoltaïque fût pour la première fois mis en évidence par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 lorsqu’il put « obtenir des courants électriques dans la combinaison ou la séparation de deux éléments sous l’influence des rayons chimiques ».⁴ Albert Einstein proposera en 1905 une explication théorique de ce phénomène avec les "quanta d'énergie" portés par des particules de lumière.⁵ Cet effet résulte en réalité de l’absorption de photons dans un matériau semi-conducteur. L’énergie ainsi apportée provoque l’excitation des électrons générant des paires électrons-trous, communément appelées excitons, sont générées. Soumis à un champ électrique, ces excitons vont se séparer en deux charges de signes opposés et se mettre en mouvement : un courant électrique est généré.

De nos jours, de nombreuses technologies se côtoient, certaines encore émergentes quand d’autres sont déjà solidement implantées à l’instar des dispositifs à base de silicium qui occupent 90% du marché mondial.⁶ Pour cause, après une première cellule mise au point en 1954 pour laquelle un rendement de conversion photovoltaïque de 6 % est annoncé,⁷ les années de recherches et d’innovations ont conduit à d’excellentes performances : 25,6 % pour le silicium monocristallin, 20,8 % pour le polycristallin et 10,2 % pour l’amorphe (cellules à jonction simple).⁸

D’énormes avancées ont aussi été réalisées du côté des semi-conducteurs inorganiques en couches minces venant désormais concurrencer les modules à base de silicium. Dotés d’une absorbance optique bien plus élevée, des matériaux comme les alliages de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS), le tellurure de cadmium (CdTe) ou encore l’arséniure de gallium (GaAs) peuvent être utilisés sous forme de film de plus faible épaisseur (de l’ordre du micron) et ont permis d’atteindre des rendements de 20,5 %, 21 % et 28,8 % respectivement.⁸ Cette technologie reste cependant limitée par la rareté de ces ressources.

En parallèle, un certain nombre de technologies basées sur l’utilisation non exclusive de composés organiques ont vu le jour et connaissent un développement très dynamique. On y trouve les cellules solaires hybrides à colorant (*Dyes Sensitized Solar Cells*, DSSC) aussi appelées cellules de Grätzel, les cellules à pérovskites qui en sont dérivées, les cellules hybrides organique/inorganique et les cellules solaires organiques (OSC).

⁴ (a) A. E. Becquerel, *Compt Rend Acad Sci*, **1839**, 9, 145-149. (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.

⁵ A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, XVII, 132-148.

⁶ <https://www.iea.org>, Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy 2014

⁷ D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J Appl Phys* **1954**, 25, 676-677.

⁸ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog Photovoltaic*, **2015**, 23, 1-9.

Les DSSC, largement développées par l'équipe de M. Grätzel⁹ après les travaux de H. Gerischer *et coll.* en 1968,¹⁰ sont constituées d'un oxyde inorganique semi-conducteur sensibilisé comme le dioxyde de titane, greffé à sa surface par un colorant organique, baignant dans un solvant contenant un électrolyte tel que le couple I_3^-/I^- le tout emprisonné entre deux électrodes dont l'une au moins est transparente. Il est aussi possible de remplacer l'électrolyte liquide par un semi-conducteur organique solide supprimant ainsi les problèmes d'étanchéité et de corrosion. Sous illumination, le colorant passe à l'état excité et un électron peut être injecté dans le semi-conducteur inorganique puis transféré dans le circuit *via* l'anode tandis que le médiateur redox réduit le colorant puis diffuse jusqu'à la cathode où il est réduit à son tour. La conception d'un sensibilisateur dérivé d'une porphyrine de zinc associé à un électrolyte de type cobalt(III/II) a récemment permis d'atteindre les 13 % de rendement.¹¹

Les propriétés de photoconversion des pérovskites dérivées d'organohalogénures de plomb ont été mises en évidence en 2009. L'utilisation de ce matériau photosensible dans une cellule de Grätzel avait alors permis une efficacité de conversion de 3,8%.¹² Atteignant aujourd'hui 20,1%,^{8,13} les rendements photovoltaïques de cette filière connaissent une croissance très rapide. Ceux-ci s'expliquent par une synergie trouvée entre les propriétés exceptionnelles d'absorption et de transport d'électron de ce matériau hybride ($25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une longueur de diffusion supérieure au micromètre) et les propriétés de transport de trou des matériaux organiques auxquels ils sont désormais associés.¹⁴ Cependant, des obstacles à l'industrialisation demeurent : les pérovskites sont solubles dans l'eau et donc sensibles à l'air, se détériorent dès que la température dépasse 40°C et contiennent actuellement du plomb, bien qu'en faible quantité.¹⁵

Les cellules hybrides organique/inorganique sont quant à elles constituées d'une couche active résultant d'un mélange entre un matériau organique donneur d'électrons, le plus souvent un polymère, et un semi-conducteur inorganique de type *n*, prise en sandwich entre deux électrodes dont l'une est transparente.¹⁶ Décrites pour la première fois en 1996 avec un rendement de 0,1%, leur principe de fonctionnement est identique à celui des cellules solaires organiques présentées plus loin.¹⁷ Cette approche permet un contrôle fin des architectures et des interfaces grâce notamment à l'utilisation de couches mésoporeuses inorganiques ou de

⁹ (a) B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740. (b) Y.-S. Yen, H.-H. Chou, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, J. T. Lin, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 8734-8747. (c) T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, T. A. Arun, S. V. Nair, A. Sreekumaran Nair, *Rsc Adv*, **2014**, 4, 17615-17638.

¹⁰ H. Gerischer, H. Tributsch, *Berich Bunsen gesell*, **1968**, 72, 437-445.

¹¹ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat Chem*, **2014**, 6, 242-247.

¹² A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J Am Chem Soc*, **2009**, 131, 6050-6051.

¹³ J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett*, **2013**, 13, 1764-1769.

¹⁴ (a) H. S. Jung, N.-G. Park, *Small*, **2015**, 11, 10-25. (b) K. Wang, C. Liu, P. Du, J. Zheng, X. Gong, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1245-1255.

¹⁵ N. Espinosa, L. Serrano-Luján, A. Urbina, F. C. Krebs, *Sol Energ Mat Sol C*, **2015**, 137, 303-310.

¹⁶ (a) M. Wright, A. Uddin, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, 107, 87-111. (b) R. Liu, *Materials*, **2014**, 7, 2747-2771.

¹⁷ N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys Rev B* **1996**, 54, 17628-17637.

nanocristaux semi-conducteurs accepteurs d'électrons (quantum dots). Ces derniers en particulier génèrent des puits de potentiel en trois dimensions directement reliés au nombre de molécules les constituant et présentent donc des niveaux énergétiques finement réglables. Un rendement record de 9,9% pour cette technologie a ainsi été obtenu récemment.¹⁸

Enfin, les cellules solaires organiques constituées, ainsi que leur nom l'indique, d'une couche active essentiellement organique, nous intéressent ici plus particulièrement. Leur origine, leur principe de fonctionnement et l'état actuel de la recherche sur ces dispositifs sont détaillés dans la suite.

¹⁸ <http://www.nrel.gov/ncpv/>

III. Cellules solaires organiques

A. Historique

La première étude portant sur le photovoltaïque « tout organique » (OPV) date de 1958.¹⁹ Les efficacités mesurées sont anecdotiques mais déjà, deux matériaux sont associés et l'importance de leur rôle respectif de donneur et d'accepteur d'électrons est conceptualisée. Pourtant, les travaux suivants porteront sur des cellules solaires mono-composant de type Schottky. Dans celles-ci, une couche d'un semi-conducteur organique (SCO) est prise en étau entre deux électrodes métalliques présentant des travaux de sortie différents et dont l'une laisse passer la lumière (Figure 2). Un photo-courant peut être mesuré sous illumination : les molécules absorbant l'énergie des photons passent à l'état excité et les paires électron-trou (excitons) ainsi formées diffusent au sein du matériau pour se dissocier aux interfaces avec les métaux.

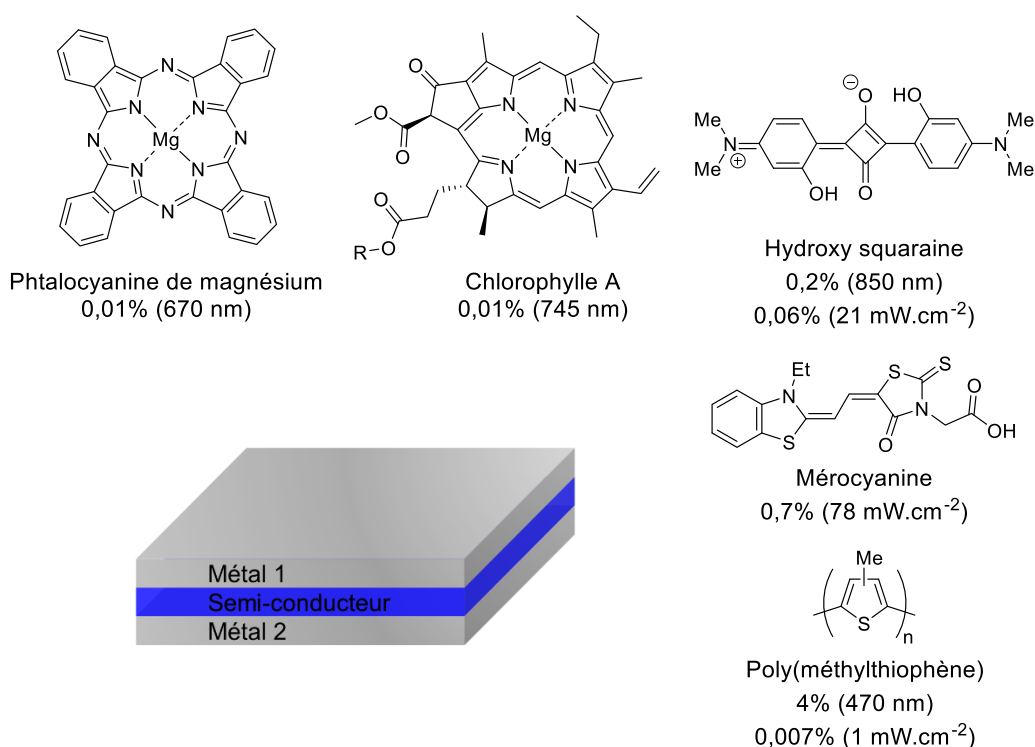


Figure 2 : Architecture d'une cellule Schottky et exemples de molécules utilisées avec leurs rendements de photoconversion monochromatiques (longueur d'onde entre parenthèses) ou lumière blanche (puissance incidente entre parenthèses).

En 1974, l'utilisation d'une phtalocyanine de magnésium permet de mesurer un rendement de photoconversion monochromatique de 0,01% à 670 nm.²⁰ D'autres chromophores sont ensuite incorporés dans ces dispositifs : la chlorophylle A,²¹ des squaraines²² ou encore des

¹⁹ D. Kearns, M. J. Calvin, *Chem Phys*, **1958**, 29, 950-951.

²⁰ A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe Jr, *J Appl Phys*, **1974**, 45, 1, 230-236.

²¹ C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature*, **254**, 507-509.

²² (a) V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl Phys Lett*, **1976**, 29, 414-415. (b) V. Y. Merritt, *IBM J Res Develop*, **1978**, 22, 353-371

mérocyanines.²³ Il a fallu attendre 1984 pour qu'un polymère soit pour la première fois utilisé, le poly(3-méthylthiophène).²⁴

Si les rendements augmentent, le champ électrique généré par les électrodes n'est pas suffisant pour séparer efficacement les charges et le taux de recombinaison très élevé limite finalement les performances.

Un cap est franchi en 1986 lorsque Tang (re)découvre que la superposition de deux SCO pour former une hétérojonction facilite la dissociation des excitons et permet une meilleure séparation des charges à leur interface lorsque ceux-ci présentent des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation différents. L'un est alors appelé donneur (D) et transporte les « trous » quand l'autre, l'accepteur (A), transporte les électrons. Composée d'une anode en oxyde d'indium (In_2O_3), d'une phthalocyanine de cuivre et d'un dérivé du pérylène diimide (PDI), la cellule bicouche (ou *Planar Heterojunction*, PHJ) de Tang conduit à un rendement de 0,95% sous un éclaircissement d'une puissance de 75 mW.cm^{-2} (Figure 3).²⁵ Depuis, l'immense majorité des cellules solaires organiques, dont les plus efficaces, incorporent ces deux types de matériaux D et A.

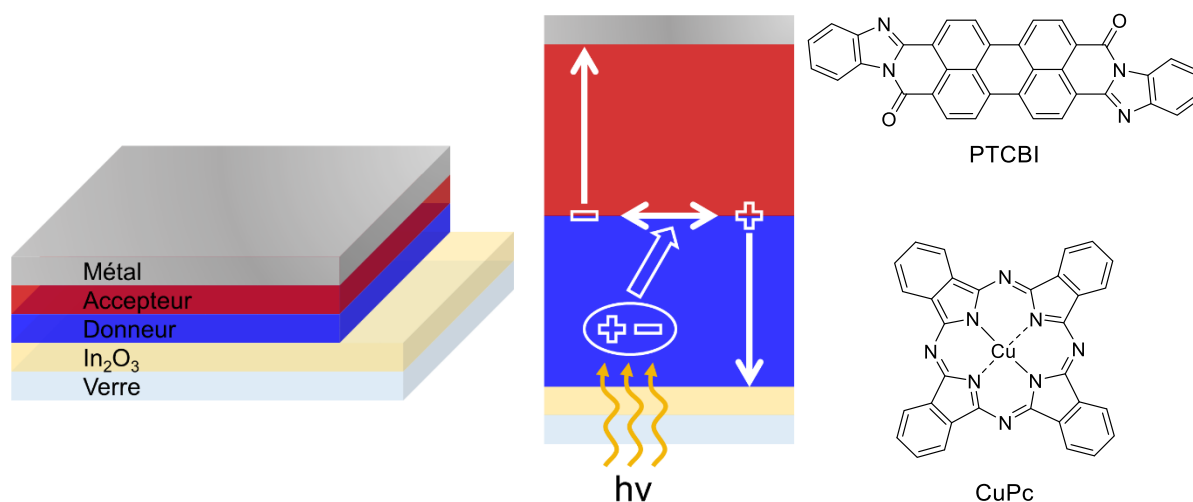


Figure 3 : Architecture d'une cellule bicouche, principe de fonctionnement et composés utilisés par Tang.

B. Principe de fonctionnement et caractérisation des dispositifs

Le principe général de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque bicouche est le suivant : Des photons sont d'abord absorbés par les chromophores et des excitons (paires électron-trou) sont générés. Ces derniers diffusent alors et se dissocient à l'interface entre les matériaux donneur et accepteur (D/A) pour donner un trou dans le matériau donneur et un

²³ (a) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl Phys Lett*, **1978**, 32, 8, 495-497. (b) A. K. Ghosh, T. Feng, *J Appl Phys*, **1978**, 49, 12, 5982-5989.

²⁴ (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 111, 93-103. (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 122, 9-17.

²⁵ C. W. Tang, *Appl Phys Lett*, **1986**, 48, 183-185.

électron dans l'accepteur. Les charges migrent alors jusqu'aux électrodes où elles sont collectées (Figure 3).

Les étapes de production, de séparation puis de collecte des charges photoinduites sont représentées d'un point de vue énergétique sur la Figure 4. Le rayonnement incident génère les excitons dans la couche active *via* une transition électronique entre les niveaux HOMO et LUMO du donneur par exemple (1). Les électrons et les trous, liés par leur forte interaction électrostatique (typiquement de 0,3 à 0,5 eV),²⁶ diffusent jusqu'à l'interface D/A où une paire géminée est formée (2). Le niveau LUMO de l'accepteur étant inférieur à celui du donneur, il peut recevoir les électrons. Il est admis qu'une différence d'énergie minimum de 0,3 eV est nécessaire à la dissociation des excitons. Une charge positive sur le donneur et une charge négative sur l'accepteur apparaissent (3). La première est conduite jusqu'à l'anode et la seconde jusqu'à la cathode sous l'effet du champ électrique interne (4).²⁷

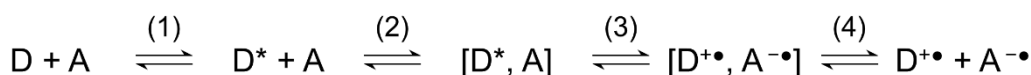
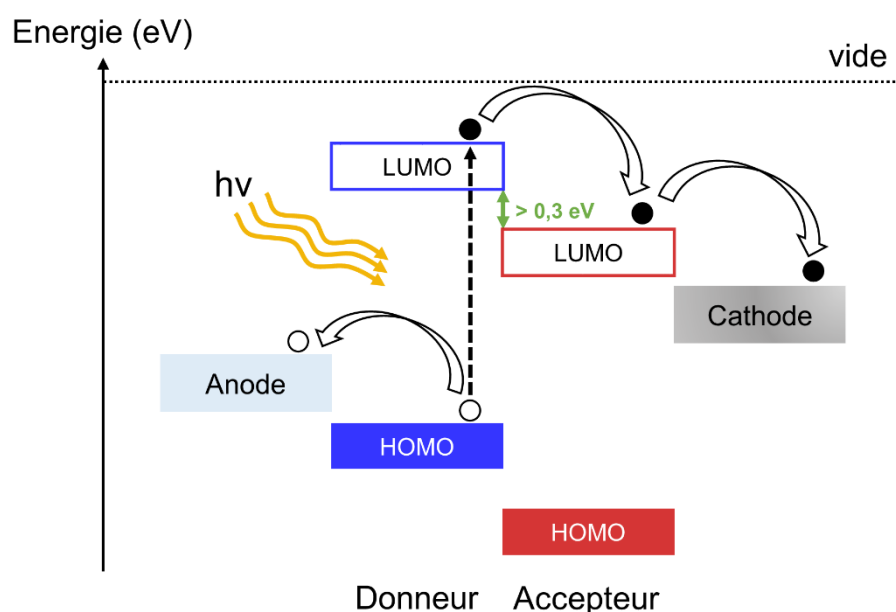


Figure 4 : Diagramme énergétique et étapes élémentaires du processus de séparation de charges photoinduites au sein d'une hétérojonction D/A.

La caractérisation électrique des cellules photovoltaïques s'effectue par le tracé des courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée $J(V)$ dans le noir et sous illumination. Elles permettent d'accéder aux caractéristiques fondamentales des cellules photovoltaïques : la tension de circuit ouvert (V_{oc} en V), la densité de courant de court-circuit (J_{sc} en $mA.cm^{-2}$), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (η) (Figure 5).

²⁶ (a) V. I. Arkhipov, H. Bässler, *phys status solidi A*, **2004**, 201, 1152-1187. (b) O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1867-1888.

²⁷ (a) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew Chem Int Edit*, **2008**, 47, 58-77. (b) A. Moliton, « Electronique et optoélectronique organiques », **2011**, Springer-Verlag France.

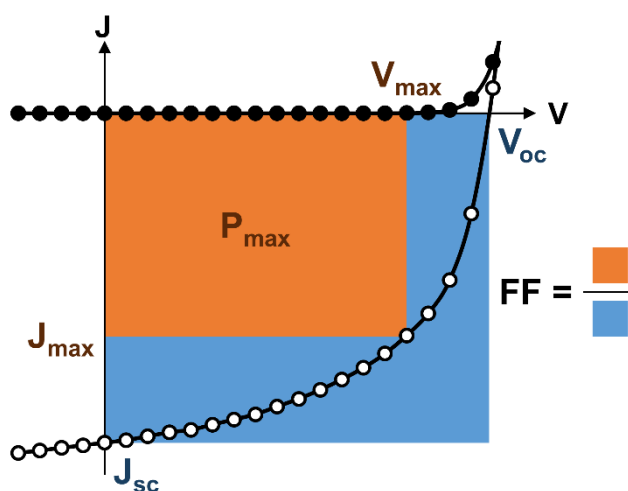


Figure 5 : Courbes de densités de courant en fonction de la tension $J(V)$ dans le noir (ronds noirs) et sous illumination (ronds blancs) et caractéristiques principales des cellules photovoltaïques.

Le terme V_{oc} correspond à la tension mesurée lorsque le courant enregistré est nul. Elle peut être reliée à la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur,²⁸ mais est aussi tributaire de la morphologie de la couche puisque les processus de recombinaison ainsi que les pertes de charges aux électrodes vont aussi affecter cette valeur.²⁹

J_{sc} correspond à la densité de courant générée par la cellule sous illumination lorsque la tension aux bornes du dispositif est nulle. Elle est corrélée à la quantité de photons absorbés convertis en électricité et dépend donc de la capacité des matériaux A et/ou D à absorber la lumière, de l'épaisseur de la couche active, mais aussi de la puissance lumineuse incidente, de la température, de l'efficacité de la séparation des charges à l'interface D/A, de la mobilité des charges ainsi que de la durée de vie des porteurs.

Le FF rend compte de la qualité de la forme des courbes $J(V)$. Il correspond plus exactement au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule sur la puissance théorique idéale. Il est le résultat de la compétition entre le transport des charges et leur recombinaison et informe sur la qualité des interfaces.³⁰ Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

²⁸ (a) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv Funct Mater*, **2001**, *11*, 374-380. (b) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 789-794.

²⁹ T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv Energy Mater*, **2015**, 10.1002/aenm.201500123.

³⁰ (a) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2009**, *1*, 1264-1269. (b) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2010**, *94*, 1309-1313.

Le rendement η se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_i :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_i}$$

S'ajoutant à ces quatre paramètres, une caractérisation spectrale des cellules solaires est généralement effectuée. Celles-ci sont soumises à un balayage d'irradiations monochromatiques. Le rapport entre le nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents peut ainsi être tracé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre obtenu représente alors l'efficacité quantique externe (EQE) de la cellule.

Les performances des cellules n'ont de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires, une irradiation standard a été définie. Celle-ci est exprimée par un coefficient de masse d'air (*air mass*, AM) qui représente les pertes dues à la traversée de l'atmosphère par les rayons du soleil et dépend de leur inclinaison (θ). Ainsi les conditions de qualification des dispositifs correspondent à un spectre AM 1,5 possédant une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} (Figure 6).³¹

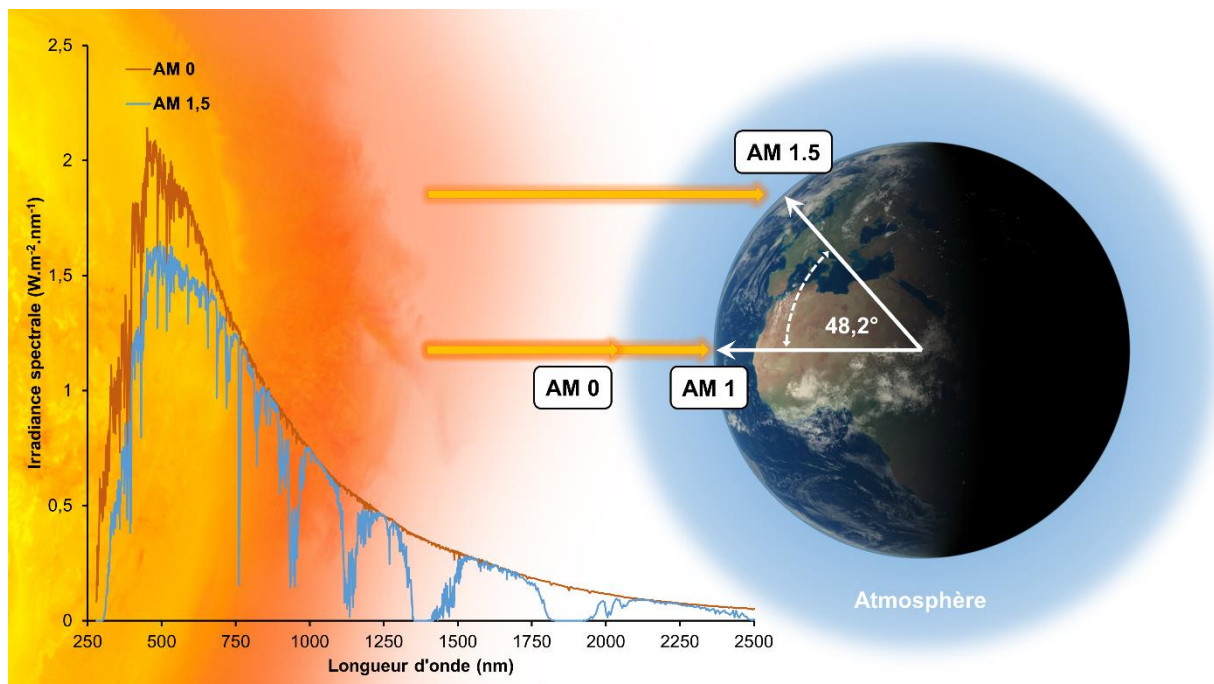


Figure 6 : Représentation du coefficient de masse d'air en fonction de l'angle du zénith ($AM\ X$ avec $X = 1/\cos \theta$) et spectres d'émissions du soleil aux conditions AM 0 et AM 1,5.

³¹ L. Protin, S. Astier, *Techniques de l'ingénieur*, 1997, D3360, 1-18.

C. Evolution et optimisation des dispositifs

Actuellement, deux stratégies générales visent à améliorer les performances des cellules solaires organiques. L'une est basée sur l'optimisation des dispositifs en jouant sur l'architecture de la cellule, le choix des matériaux photoactifs et d'interface, ainsi que les procédés et conditions de dépôt.³² Une autre approche consiste à mettre au point de nouveaux matériaux donneurs ou accepteurs par ingénierie moléculaire.

1. Panorama des technologies

1.1. Couche photoactive

La cellule bicouche de Tang a entraîné un grand engouement et cette configuration a été rapidement adoptée par la communauté scientifique. Aujourd'hui encore, elle reste très utilisée, notamment pour la caractérisation de nouveaux matériaux organiques.³³ Très accessible, elle présente cependant certains inconvénients : le rayon de diffusion des excitons étant compris entre 10 et 20 nm,^{26b,34} l'épaisseur des couches actives doit rester dans cet ordre de grandeur, limitant les propriétés d'absorption et avec, la densité de courant maximum pouvant être fournie par le composant. Pour pallier ces limitations, un second type d'interface a été développé. Dans ce dernier, les matériaux sont mélangés afin de former des réseaux de donneur et accepteur. De tels réseaux interpénétrés ont été obtenus, d'abord par co-évaporation (ou sublimation) sous vide dès 1992,³⁵ puis en 1995 par dépôt en solution.³⁶ La surface de contact donneur/accepteur de ces cellules à hétérojonction volumique (ou *Bulk Heterojunction*, BHJ), devient beaucoup plus importante, augmentant ainsi la probabilité de dissociation des excitons photogénérés. En jouant sur la morphologie de la couche active il est possible d'obtenir des domaines de donneur et d'accepteur d'une taille voisine de celle de la longueur de diffusion des excitons (typiquement 20 nm), leur permettant ainsi d'atteindre efficacement l'interface donneur/accepteur. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche active peut dépasser 20 nm et donc mieux absorber les photons de la lumière incidente. En revanche, il devient nécessaire de contrôler la taille des domaines ainsi que leur continuité pour le transport des charges aux électrodes.³⁷ Dans ce contexte, le couple D:A poly(3-hexylthiophène):phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (P3HT:PC₆₁BM) est le plus étudié à ce jour.³⁸

³² W. Cao, J. Xue, *Energ Environ Sci*, **2014**, 7, 2123-2144.

³³ A. Ojala, H. Burckstummer, J. Hwang, K. Graf, B. von Vacano, K. Meerholz, P. Erk, F. Wurthner, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4473-4482.

³⁴ (a) P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J Appl Phys*, **2003**, 93, 3693-3723. (b) P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Accounts Chem Res*, **2009**, 42, 1740-1747.

³⁵ M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J Appl Phys*, **1992**, 72, 3781-3787.

³⁶ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789-1791.

³⁷ (a) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat Photon*, **2009**, 3, 297-302. (b) C. R. McNeill, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 5653-5667. (c) W. Chen, M. P. Nikiforov, S. B. Darling, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 8045-8074. (d) M. Dietrich, G. Delaître, J. P. Blinco, A. J. Inglis, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Adv Funct Mater*, **2012**, 22, 304-312.

³⁸ M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv Mater*, **2011**, 23, 3597-3602.

Afin de contrôler la morphologie de la couche active, différents procédés de dépôt et autres traitements ont été mis au point. Concernant le dépôt en solution des BHJ, la formation d'un réseau et la séparation de phase dépendent de la pression de vapeur saturante et la polarité du solvant utilisé pour le dépôt.³⁹ L'utilisation d'additifs, comme le 1,8-diiodooctane ou le 1-chloronaphtalène, est très courante et permet dans certains cas de mieux contrôler le degré de ségrégation ou la création de domaines (organisation locale).⁴⁰ La couche ainsi déposée peut être modifiée par des traitements thermiques^{39b,41} ou par l'action de vapeurs de solvants (*solvent annealing*).^{39d, 42} Différentes techniques spectroscopiques, de microscopie et de diffraction permettent alors d'analyser la couche active et d'établir des relations plus précises entre morphologie et performances photovoltaïques.⁴³

Il est aussi possible d'intercaler une BHJ entre une couche du donneur d'un côté et une couche de l'accepteur de l'autre. Ce troisième type d'hétérojonction est appelé hétérojonction hybride (HHJ). La dissociation des excitons se produit alors au sein de la BHJ, mais aussi aux interfaces BHJ/D et BHJ/A et permet l'utilisation de couches plus fines comparativement aux PHJ et BHJ seuls, favorisant la diffusion des excitons.⁴⁴

1.2. Architectures

Dans une cellule solaire organique basique, la couche active est entourée d'une anode pour la collecte des trous et d'une cathode pour celle des électrons. A côté des travaux menés sur la couche active, de nombreuses études ont montré que l'insertion de couches intermédiaires peut permettre une amélioration significative des performances.⁴⁵ Celles-ci transportent un type

³⁹ (a) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv Funct Mater*, **2003**, *13*, 85-88. (b) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2005**, *15*, 1617-1622. (c) F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv Funct Mater*, **2006**, *16*, 667-674. (d) G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, *Adv Funct Mater*, **2007**, *17*, 1636-1644. (e) Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv Funct Mater*, **2008**, *18*, 1783-1789. (f) J. H. Lee, J. H. Park, J. S. Kim, D. Y. Lee, K. Cho, *Org Electron*, **2009**, *10*, 416-420. (g) C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2010**, *22*, E63-E66. (h) J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2011**, *23*, 2284-2288. (i) E. Zhou, J. Cong, K. Hashimoto, K. Tajima, *Energ Environ Sci*, **2012**, *5*, 9756-9759.

⁴⁰ (a) J. S. Moon, C. J. Takacs, S. Cho, R. C. Coffin, H. Kim, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett*, **2010**, *10*, 4005-4008. (b) T. Salim, L. H. Wong, B. Brauer, R. Kukreja, Y. L. Foo, Z. Bao, Y. M. Lam, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 242-250. (c) H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, M.-H. Jao, S. B. Darling, W.-F. Su, *Mater Today*, **2013**, *16*, 326-336. (d) L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, F. A. Bokel, S. Engmann, K. W. Chou, A. Amassian, E. Schaible, A. Hexemer, *Adv Energy Mater*, **2014**, 1400975.

⁴¹ P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, *425*, 158-162.

⁴² G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater*, **2005**, *4*, 864-868.

⁴³ Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem Rev*, **2014**, *114*, 7006-7043.

⁴⁴ (a) J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *J Appl Phys*, **2005**, *98*, 124903. (b) J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv Mater*, **2005**, *17*, 66-71. (c) Y. Zheng, J. Xue, *Polym Rev*, **2010**, *50*, 420-453. (d) X. Xiao, J. D. Zimmerman, B. E. Lassiter, K. J. Bergemann, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2013**, *102*, 073302.

⁴⁵ (a) H. Hänsel, H. Zettl, G. Krausch, R. Kisselev, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Adv Mater*, **2003**, *15*, 2056-2060. (b) H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *Energ Environ Sci*, **2012**, *5*, 5994-6011.

de charge tout en bloquant l'autre, préviennent les dommages causés par le dépôt de l'électrode ou assurent une meilleure distribution de la lumière.

Dans le cas d'une architecture standard (ou directe), l'anode est constituée d'un substrat transparent (verre, plastique) recouvert d'un matériau conducteur lui aussi transparent et possédant un travail de sortie élevé. Ainsi, l'électrode la plus courante est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO, $W = 4,7\text{-}5,1$ eV) malgré la rareté et le prix de l'indium. Une couche d'environ 40 nm d'un conducteur constitué d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS, $W = 5,1$ eV) est très souvent déposée afin de lisser la surface, d'éviter les courants de fuite et d'ajuster le travail de sortie de l'anode. Cependant le PEDOT:PSS n'est pas un bon bloqueur d'excitons et une couche supplémentaire peut être nécessaire. On trouve par exemple la 4,4'-bis[*N*-(1-naphtyl)-*N*-phénylamino]biphényle (α -NPB) ou la tris[4-(5-phénylthiophén-2-yl)phényl]amine (TPTPA).⁴⁶ En outre, l'acidité du PEDOT:PSS accélérant le processus de dégradation des cellules, il est de plus en plus souvent remplacé par des oxydes métalliques tels que V_2O_5 ,⁴⁷ MoO_3 ,⁴⁸ WO_3 ⁴⁹ ou NiO .⁵⁰

Déposés avant la cathode faite d'un métal réfléchissant à faible travail de sortie (typiquement Al, $W = 4,3$ eV), on trouve parfois des matériaux présentant des travaux de sortie plus faibles encore comme le calcium ($W = 2,9$ eV) et le baryum ($W = 2,7$ eV), ou une couche très fine de l'ordre du nanomètre de certains sels (LiF, CsF) qui génèrent un champ électrique participant à l'extraction des charges.⁵¹ Des semi-conducteurs organiques sont aussi utilisés comme bloqueurs d'excitons, notamment la bathocuproïne (BCP),⁵² la bathophénanthroline (BPhene)⁵³ ou encore le PFN, un poly(fluorène) soluble dans un mélange eau et alcool.⁵⁴

⁴⁶ M. Hirade, C. Adachi, *Appl Phys Lett*, **2011**, 99, 153302.

⁴⁷ V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl Phys Lett*, **2006**, 88, 073508.

⁴⁸ (a) D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl Phys Lett*, **2009**, 95, 093304. (b) J. J. Jasieniak, J. Seifter, J. Jo, T. Mates, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2012**, 22, 2594-2605. (c) Murase, Y. Yang, *Adv Mater*, **2012**, 24, 2459-2462.

⁴⁹ (a) S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo, *Org Electron*, **2009**, 10, 791-797. (b) H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, K. Kim, *Org Electron*, **2012**, 13, 959-968.

⁵⁰ (a) M. D. Irwin, J. D. Servaites, D. B. Buchholz, B. J. Leever, J. Liu, J. D. Emery, M. Zhang, J.-H. Song, M. F. Durstock, A. J. Freeman, M. J. Bedzyk, M. C. Hersam, R. P. H. Chang, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem Mater*, **2011**, 23, 2218-2226. (b) K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry, D. C. Olson, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 813-820. (c) E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, N. R. Armstrong, D. Olson, A. Kahn, *Org Electron*, **2012**, 13, 744-749.

⁵¹ (a) G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl Phys Lett*, **1998**, 73, 1185-1187. (b) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl Phys Lett*, **2002**, 80, 1288-1290. (c) V. Gupta, A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, S. Chand, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Sci Rep*, **2013**, 3, 1965.

⁵² P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2000**, 76, 2650-2652.

⁵³ M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J Appl Phys*, **2006**, 100, 094506.

⁵⁴ Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, *Adv Mater*, **2011**, 23, 4636-4643.

Ces architectures conventionnelles présentent certains problèmes. Le dépôt de la cathode nécessite l'utilisation d'un vide poussé. Exposée à l'air, son faible travail de sortie rend sa surface facilement oxydable ce qui peut détériorer rapidement la cellule.

Les cellules inverses possèdent un empilement similaire aux cellules standards mais un mouvement opposé des charges et sont structurellement plus stables. Leur polarité étant inversée, leur développement est basé sur la possibilité d'abaisser le travail de sortie de l'ITO en appliquant une couche intermédiaire (ZnO , TiO_x , Cs_2CO_3) pour en faire une cathode. L'anode, désormais l'électrode supérieure, est constituée d'un métal possédant un travail de sortie plus élevé tel que l'or ($W = 5,1 \text{ eV}$), l'argent ($W = 4,3 \text{ eV}$) ou le cuivre ($W = 4,65 \text{ eV}$) et parfois d'une couche intermédiaire d'oxyde de vanadium ou de molybdène.⁵⁵ Des cellules inverses détiennent à ce jour les rendements de conversion les plus élevés dont un record de 10,3 % pour une simple jonction.⁵⁶ En plus de leur stabilité, elles sont compatibles avec des procédés de fabrications industriels et ont permis l'essor des cellules tandem.

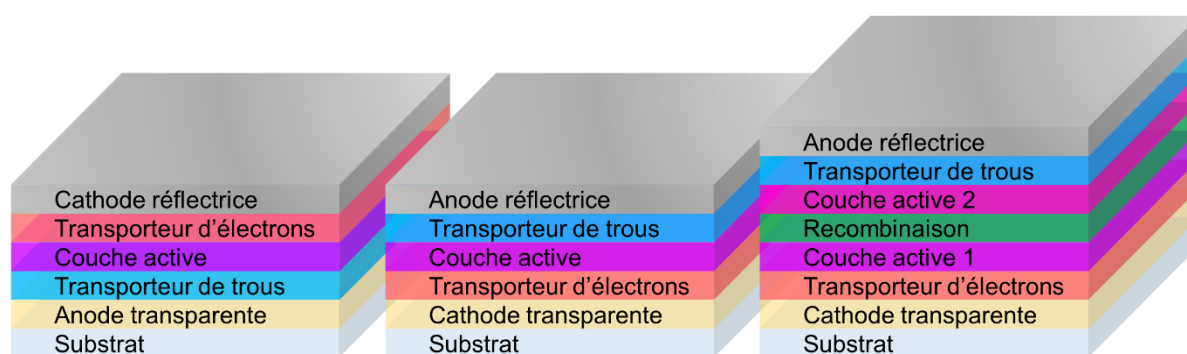


Figure 7 : Architecture d'une cellule standard (gauche), inverse (milieu) et tandem inverse (droite).

Les cellules tandem sont constituées de deux couches photoactives indépendantes. L'une absorbant les photons de hautes énergies et la seconde ceux de basses énergies. Elles sont séparées par une couche intermédiaire de recombinaison laissant passer la lumière. Des nanoparticules de ZnO dispersées dans une solution aqueuse de PEDOT:PSS sont par exemple utilisées.⁵⁷ Cette architecture permet de couvrir une large gamme de longueurs d'onde et peut être considérée comme la superposition de cellules indépendantes branchées en série. De ce fait, leurs V_{oc} s'additionnent mais il est nécessaire que chaque couche active délivre un courant

⁵⁵ (a) S. K. Hau, K. M. O'Malley, C. You-Jung, H.-L. Yip, H. Ma, A. K. Y. Jen, *IEEE J Sel Top Quant*, **2010**, 16, 1665-1675. (b) S. K. Hau, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *Polym Rev*, **2010**, 50, 474-510.

⁵⁶ S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen, *Sci Rep*, **2014**, 4.

⁵⁷ (a) L. Dou, W.-H. Chang, J. Gao, C.-C. Chen, J. You, Y. Yang, *Adv Mater* **2013**, 25, 825-831. (b) F. Guo, N. Li, V. V. Radmilovic, V. R. Radmilovic, M. Turbiez, E. Spiecker, K. Forberich, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1690-1697.

similaire afin de maximiser l'efficacité du dispositif.⁵⁸ Un rendement certifié de 10,6 % a pu être obtenu avec une cellule tandem.⁵⁹

2. L'Ingénierie moléculaire au service des performances

Si elles varient selon l'architecture et les moyens technologiques employés, les performances des cellules solaires organiques n'en restent pas moins dépendantes des propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs organiques constituant la couche active. Ces derniers présentent systématiquement un système d'électrons π délocalisés résultant de l'alternance de simples et de doubles liaisons.

Une délocalisation totale sur un système conjugué étendu comme le polyacétylène devrait conduire à une diminution de la largeur de la bande interdite du matériau jusqu'à présenter une conductivité métallique. En réalité, le couplage entre l'onde électronique et les vibrations du réseau cristallin engendre une déformation du squelette carboné et une localisation des électrons π . Une bande interdite (E_g) de largeur généralement supérieure à 1,5 eV apparaît au niveau de Fermi et confère au matériau son caractère semi-conducteur.⁶⁰

Tous les semi-conducteurs organiques ne sont pas propres à être insérés comme matériaux photoactifs dans des cellules solaires. Le développement de composés accepteurs et donneurs performants passe donc non seulement par le réglage de leurs niveaux énergétiques HOMO et LUMO, ceux-ci jouant un rôle prépondérant dans le fonctionnement des dispositifs comme vu précédemment (Figure 4, page 23), mais aussi par un meilleur contrôle des interactions intermoléculaires.

Ainsi, les différents facteurs qui régissent les propriétés électroniques des matériaux dont la largeur de la bande interdite ou gap E_g (Figure 8) sont bien connus.⁶¹

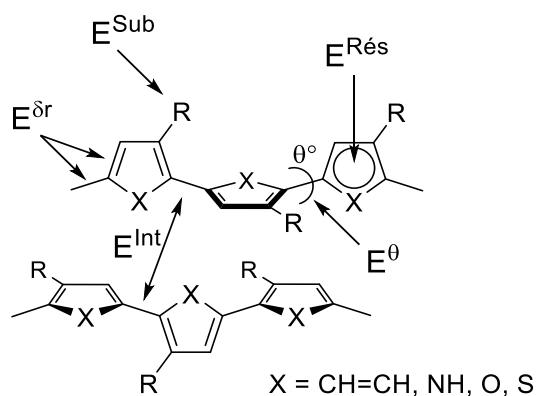


Figure 8 : Facteurs structuraux agissant sur le gap E_g d'un système conjugué linéaire.

⁵⁸ (a) T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2009**, 2, 347-363. (b) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2013**, 6, 2390-2413.

⁵⁹ J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat Commun*, **2013**, 4, 1446.

⁶⁰ R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solid*, Oxford University Press, London, **1956**.

⁶¹ J. Roncali, *Chem Rev*, **1997**, 97, 173-205.

La différence entre la longueur moyenne des liaisons simples et doubles (δr) renseigne sur la qualité de la conjugaison, elle-même influencée par le degré de planéité, représenté ici par l'angle de torsion (θ). L'aromaticité d'un système, c'est-à-dire son énergie de résonance ($E_{rés}$) détermine la propension des électrons d'un cycle à y rester confinés. Les effets électroniques inductifs et/ou mésomères des substituants (E^{sub}) de même que les interactions intermoléculaires dans le matériau (E^{int}) se répercutent eux aussi sur le gap. Finalement, on peut exprimer E_g selon l'équation :

$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{Rés} + E^{Sub} + E^{Int}$$

Le contrôle des paramètres de cette équation pour la conception et la synthèse de nouveaux SCO a ainsi donné lieu à une formidable diversité de structures. Un aperçu des principales familles de molécules, oligomères et polymères conjugués ayant prouvé leur efficacité en OPV est donné dans la suite.

2.1. Matériaux accepteurs d'électron

D'une manière générale, pour être utilisés comme matériaux accepteurs pour l'OPV, les semi-conducteurs organiques doivent transporter les électrons (type n) et présenter une LUMO assez basse. La plupart de ces accepteurs moléculaires ou polymères sont testés en les associant avec le P3HT comme matériau donneur. Par souci de cohérence, ce sont les rendements obtenus avec ces dispositifs, s'il en existe, qui sont rapportés dans la suite de cette partie.

2.1.a. Les fullerènes et leurs dérivés

Depuis la découverte en 1985 du buckminsterfullerène (C_{60})⁶² et sa production à plus grande échelle en 1990 par vaporisation du graphite sous arc électrique,⁶³ les fullerènes sont les accepteurs les plus employés.⁶⁴ Plusieurs raisons expliquent leur suprématie dans ce domaine. Leur réduction électrochimique est réversible et peut conduire à des espèces multi-chargées stables. La position favorable de leur LUMO leur confère une affinité électronique propice à l'accueil des électrons issus de nombreux donneurs⁶⁵ *via* un transfert électronique photoinduit ultra rapide (inférieur à la picoseconde).⁶⁶ Ils possèdent en outre d'excellentes propriétés de

⁶² H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.

⁶³ W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354-358.

⁶⁴ (a) Y. He, Y. Li, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, 13, 1970-1983. (b) C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4161-4177.

⁶⁵ Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J Am Chem Soc*, **1992**, 114, 3978-3980.

⁶⁶ (a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476. (b) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys Rev B*, **1993**, 48, 15425-15433. (c) G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl Phys Lett*, **1994**, 64, 3422-3424.

transport d'électrons,⁶⁷ et ce de manière isotrope.⁶⁸ Enfin, ils peuvent conduire à la formation spontanée de nano domaines au sein de BHJ ou bien moyennant l'utilisation d'additifs.⁶⁹

Dans la famille des fullerènes, les deux composés les plus étudiés sont sans conteste le C₆₀ et dans une moindre mesure, le C₇₀. Présentant déjà des propriétés exceptionnelles, ils sont sensibles aux attaques nucléophiles et aux cycloadditions et ont ainsi pu être fonctionnalisés de multiples façons (Figure 9).⁷⁰ Par exemple, le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM) et son analogue le PC₇₁BM, versions solubles du C₆₀ et C₇₀, présentent des mobilités électroniques de 0,21 et 0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹ en OFET⁶⁷ et représentent à ce jour les accepteurs incorporés dans les BHJ les plus efficaces (voir partie III.C.2.2 page 38). Ils sont synthétisés *via* une réaction de cyclopropanation qui leur confère une solubilité nécessaire à des procédés de dépôt en solution.⁷¹ Des rendements photovoltaïques reproductibles de 4% peuvent ainsi être obtenus dans des dispositifs simples par mélange de ces dérivés avec le P3HT comme donneur.^{38,64} Il est possible de moduler leurs propriétés par diverses variations structurales. Le noyau phényle peut être fonctionnalisé ou remplacé par d'autres groupements aromatiques comme le thiophène⁷² ou même la triphénylamine.⁷³ Il est aussi possible de raccourcir ou d'allonger la chaîne aliphatique centrale,⁷⁴ de même que le méthyle terminal du PC₆₁BM.⁷⁵ Bien entendu, de multiples variations et combinaisons en vue d'une application OPV existent encore.⁶⁴

Synthétisés en une étape par cycloaddition sur les fullerènes, les indéno-fullerènes sont aussi très étudiés et d'excellentes performances ont été rapportées pour des cellules incorporant l'IC₆₀BA.⁵⁹ Un rendement de 6,5% a par exemple été publié pour une cellule conventionnelle de type BHJ où le P3HT est utilisé comme donneur.⁷⁶ Les 1,4-di(organo)fullerènes comme le bis(diméthylphénylsilylméthyl)-C₆₀ (SIMEF) sont quant à eux utilisés par exemple pour leur facilité à former des domaines cristallins.⁷⁷ Parfois employés comme dopant dans les cellules inverses afin

⁶⁷ (a) E. von Hauff, V. Dyakonov, J. Parisi, *Sol Energ Mat Sol C*, **2005**, 87, 149-156. (b) P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, T. D. Anthopoulos, *Synthetic Met*, **2008**, 158, 468-472.

⁶⁸ D. M. Guldi, *Chem Commun*, **2000**, 321-327.

⁶⁹ H. Xin, X. Guo, G. Ren, M. D. Watson, S. A. Jenekhe, *Adv Energy Mater*, **2012**, 2, 575-582.

⁷⁰ P. Hudhomme, J. Cousseau, *Fullerenes: Principles and Applications, Edition 2*, The Royal Society of Chemistry, **2012**, 416-461.

⁷¹ (a) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J Org Chem*, **1995**, 60, 532-538. (b) M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew Chem Int Edit*, **2003**, 42, 3371-3375. c) C. Hadad, Z. Syrgiannis, A. Bonasera, M. Prato, *Eur J Org Chem*, **2015**, 2015, 1423-1427.

⁷² (a) F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno, *Beilstein J Org Chem*, **2008**, 4, 33. (b) J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J Mater Chem*, **2010**, 20, 475-482.

⁷³ Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, A. K. Y. Jen, *Chem Mater*, **2009**, 21, 2598-2600.

⁷⁴ G. Zhao, Y. He, Z. Xu, J. Hou, M. Zhang, J. Min, H.-Y. Chen, M. Ye, Z. Hong, Y. Yang, Y. Li, *Adv Funct Mater*, **2010**, 20, 1480-1487.

⁷⁵ L. Zheng, Q. Zhou, X. Deng, M. Yuan, G. Yu, Y. Cao, *J Phys Chem B*, **2004**, 108, 11921-11926.

⁷⁶ G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv Mater*, **2010**, 22, 4355-4358.

⁷⁷ Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J Am Chem Soc*, **2009**, 131, 16048-16050.

de mieux conduire les électrons vers la cathode,^{56,64b} les fulléropyrrolidines, obtenues par réaction de Prato,⁷⁸ permettent un contrôle des caractéristiques J(V) des cellules en fonction de la nature des substituants sur ou en position α de l'azote pour des conduire à des rendements PV autour de 3%.⁷⁹ Parmi les nombreux autres dérivés existants,⁶⁴ on peut encore citer les dihydronaphtyles fullerènes décrits par Fréchet *et coll.*, ces-derniers permettant l'accès à des efficacités proches des 4%.⁸⁰

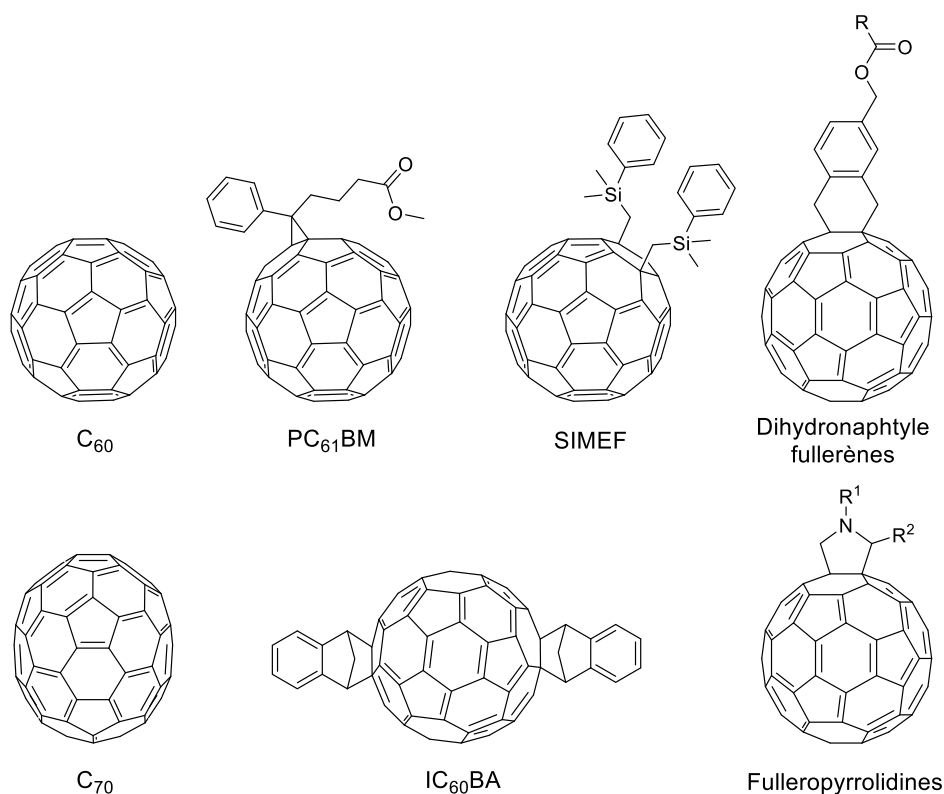


Figure 9 : Exemples de fullerènes et dérivés.

Bien que de nombreux dispositifs photovoltaïques performants incorporent un fullerène, cette catégorie d'accepteur possède certains désavantages. Leur large bande interdite peu modulable limite leur absorbance dans le visible tandis que des phénomènes délétères de migration du PC₆₁BM vers l'anode par attraction polaire sont observés.⁸¹ Afin de trouver une solution à ces problèmes, deux autres catégories d'accepteur se développent intensivement actuellement. D'un côté, des « petites molécules » aux architectures discrètes, et de l'autre des polymères.

⁷⁸ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J Am Chem Soc*, **1993**, *115*, 9798-9799.

⁷⁹ K. Matsumoto, K. Hashimoto, M. Kamo, Y. Uetani, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Itoh, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 9226-9230.

⁸⁰ S. A. Backer, K. Sivula, D. F. Kavulak, J. M. J. Fréchet, *Chem Mater*, **2007**, *19*, 2927-2929.

⁸¹ (a) V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *99*, 182-189. (b) S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *97*, 171-175.

2.1.b. Accepteurs non-fullerènes

2.1.b. (i) Petites molécules

Bien avant les fullerènes et les polymères, de petites molécules acceptrices d'électrons ont été associées à un donneur dans une hétérojonction pour la conversion photovoltaïque. Déjà en 1958 avec l'oxyde de tétraméthyle phénylènediamine et la tétrachloro-ortho-benzoquinone¹⁹ puis en 1986 avec un dérivé du PDI.²⁵ Malgré un développement en retrait par la suite, les accepteurs moléculaires non-fullerène occupent aujourd'hui une part importante de la recherche dans le domaine de l'OPV et quelques exemples méritent d'être soulignés (Figure 10).⁸²

La famille des PDI est la plus étudiée et de multiples dérivés ont été reportés.⁸³ Ils démontrent en effet d'excellentes propriétés d'absorption et des très bonnes mobilités électroniques, de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des films déposés en solution à $6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un monocristal.⁸⁴ Une chaîne solubilisante peut être introduite sur les atomes d'azote ou sur la partie aromatique.⁸⁵ Des dimères comportant une liaison N-N,⁸⁶ formés autour d'un cœur aromatique (thiophène,⁸⁷ benzodithiophène,⁸⁸ spirobifluorène⁸⁹) ou fusionnés⁹⁰ limitent la formation de domaines cristallins trop larges et des rendements supérieurs à 2% peuvent être atteints avec le P3HT utilisé comme donneur dans une BHJ.⁸⁹ Des propriétés similaires sont observées pour des molécules tridimensionnelles à base de triphénylamine⁹¹ ou de tétraphényléthylène⁹² portant 3 et 4 motifs PDI respectivement. D'autres diimides peuvent être utilisés comme accepteurs mais connaissent un succès mitigé comme le naphthalènediimide (NDI).⁹³

Le succès du PDI a ouvert la voie à d'autres groupements portant au moins une fonction amide ou imide. Les chromophores de type dicétopyrrolopyrrole (DPP) offrant d'excellentes propriétés d'absorption associées à un gap réduit et une bonne stabilité photochimique sont les plus reconnus.⁹⁴ Substitués par différents groupes électro-attracteurs, dimérisés ou trimérisés à

⁸² (a) Y. Lin, X. Zhan, *Mater Horiz*, **2014**, *1*, 470-488. (b) A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 1201-1213.

⁸³ (a) C. Li, H. Wonneberger, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 613-636.

⁸⁴ K. Willa, R. Häusermann, T. Mathis, A. Facchetti, Z. Chen, B. Batlogg, *J Appl Phys*, **2013**, *113*, 133707.

⁸⁵ (a) W. S. Shin, H.-H. Jeong, M.-K. Kim, S.-H. Jin, M.-R. Kim, J.-K. Lee, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *J Mater Chem*, **2006**, *16*, 384-390. (b) V. Kamm, G. Battagliarin, I. A. Howard, W. Pisula, A. Mavrinskiy, C. Li, K. Müllen, F. Laquai, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 297-302.

⁸⁶ S. Rajaram, R. Shivanna, S. K. Kandappa, K. S. Narayan, *J Phys Chem Lett*, **2012**, *3*, 2405-2408.

⁸⁷ Z. Lu, X. Zhang, C. Zhan, B. Jiang, X. Zhang, L. Chen, J. Yao, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, *15*, 11375-11385.

⁸⁸ B. Jiang, X. Zhang, C. Zhan, Z. Lu, J. Huang, X. Ding, S. He, J. Yao, *Polym Chem*, **2013**, *4*, 4631-4638.

⁸⁹ Q. Yan, Y. Zhou, Y.-Q. Zheng, J. Pei, D. Zhao, *Chem Sci*, **2013**, *4*, 4389-4394.

⁹⁰ Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *J Am Chem Soc*, **2014**.

⁹¹ Y. Lin, Y. Wang, J. Wang, J. Hou, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 5137-5142.

⁹² Y. Liu, C. Mu, K. Jiang, J. Zhao, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, J. Y. L. Lai, H. Hu, T. Ma, R. Hu, D. Yu, X. Huang, B. Z. Tang, H. Yan, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1015-1020.

⁹³ E. Ahmed, G. Ren, F. S. Kim, E. C. Hollenbeck, S. A. Jenekhe, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 4563-4577.

⁹⁴ (a) S. Y. Qu, H. Tian, *Chem Commun*, **2012**, *48*, 3039-3051. (b) Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energ Environ Sci*, **2013**, *6*, 1684-1710.

l'image des PDI, de nombreux DPP ont été testés en tant qu'accepteurs.⁹⁵ Associés aux P3HT, les rendements de photoconversion atteignent les 2%.⁹⁶

Les phtalocyanines (Pc) et subphtalocyanines (SubPc) halogénées ainsi que leurs dérivés ont aussi été utilisés comme matériaux accepteurs en remplacement du C₆₀ dans des cellules solaires préparés par sublimation sous vide.⁹⁷ Principalement associées à des donneurs moléculaires, ces molécules ont permis la fabrication de cellules atteignant une efficacité de photoconversion de 3,1%.⁹⁸ En outre, elles sont régulièrement utilisées dans des cellules constituées de trois couches photoactives en cascade. Une réalisation récente de ce type présente un rendement PV record de 8,4% pour une cellule de type PHJ entièrement faite de petites molécules sans fullerène.⁹⁹

Enfin, d'autres cycles aromatiques électro-attracteurs sont au centre d'architectures moléculaires plus ou moins complexes tel que le benzothiadiazole (BT) couplé au fluorène,¹⁰⁰ au vinazène,¹⁰¹ ou au phtalimide avec un rendement PV maximum de 2,5% pour ce dernier.¹⁰² La famille des acènes est présente avec des dérivés du pentacène,¹⁰³ de l'anthradithiophène¹⁰⁴ et de la quinacridone, un analogue azoté permettant d'atteindre une efficacité de 1,6%.¹⁰⁵ Enfin, les BODIPY dépassent le pourcent¹⁰⁶ et l'on trouve quelques molécules construites autour du benzodithiophène.¹⁰⁷

⁹⁵ (a) P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 3626-3636. (b) B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol Rapid Comm*, **2010**, *31*, 1554-1559.

⁹⁶ Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Adv Energy Mater*, **2013**, *3*, 724-728.

⁹⁷ a) H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreet, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv Funct Mater*, **2009**, *19*, 3435-3439. b) B. Verreet, B. P. Rand, D. Cheyns, A. Hadipour, T. Aernouts, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 565-568. c) P. Sullivan, A. Duraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipman, T. S. Jones, *Adv Energy Mater* **2011**, *1*, 352-355. d) N. Beaumont, S. W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K. E. Smith, T. S. Jones, *Adv Funct Mater*, **2012**, *22*, 561-566.

⁹⁸ K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans, *Appl Phys Lett*, **2012**, *101*, 143301.

⁹⁹ K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreet, M. A. Empl, P. Heremans, *Nat. Commun.* **2014**, *5*.

¹⁰⁰ P. E. Schwenn, K. Gui, A. M. Nardes, K. B. Krueger, K. H. Lee, K. Mutkins, H. Rubinstein-Dunlop, P. E. Shaw, N. Kopidakis, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 73-81.

¹⁰¹ C. H. Woo, T. W. Holcombe, D. A. Unruh, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, *Chem Mater*, **2010**, *22*, 1673-1679.

¹⁰² J. T. Bloking, X. Han, A. T. Higgs, J. P. Kastrop, L. Pandey, J. E. Norton, C. Risko, C. E. Chen, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, A. Sellinger, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 5484-5490.

¹⁰³ Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem Sci*, **2011**, *2*, 363-368.

¹⁰⁴ Z. Li, Y.-F. Lim, J. B. Kim, S. R. Parkin, Y.-L. Loo, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem Commun*, **2011**, *47*, 7617-7619.

¹⁰⁵ T. Zhou, T. Jia, B. Kang, F. Li, M. Fahlman, Y. Wang, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 431-439.

¹⁰⁶ A. M. Poe, A. M. Della Pelle, A. V. Subrahmanyam, W. White, G. Wantz, S. Thayumanavan, *Chem Commun*, **2014**, *50*, 2913-2915.

¹⁰⁷ Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *Tetrahedron Lett*, **2015**, *56*, 2324-2328.

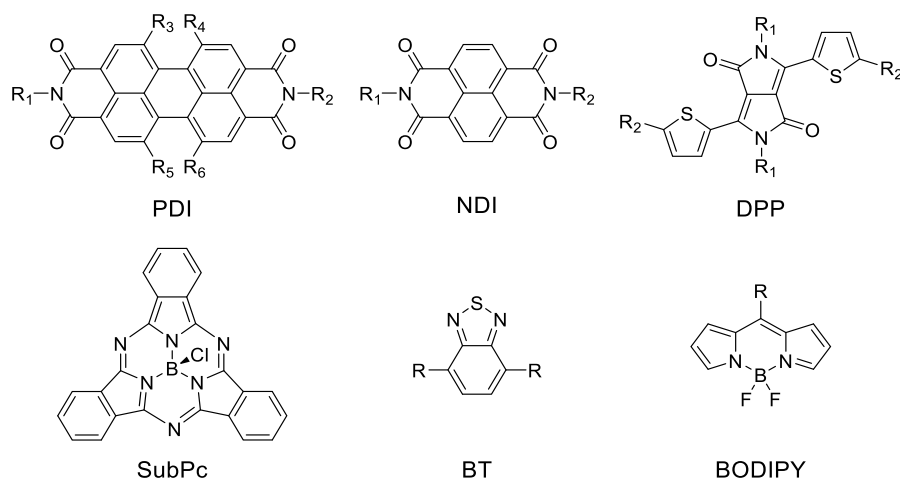


Figure 10 : Principaux groupements utilisés dans la conception de petits accepteurs moléculaires.

2.1.b. (ii) Polymères

L'utilisation d'un polymère de type *n* comme matériau accepteur au sein d'une cellule solaire date de 1995 avec l'utilisation d'un poly(cyanophénylènevinylène) (CN-PPV) (Figure 11).¹⁰⁸ Comparativement aux fullerènes, les possibilités d'ingénierie moléculaire sur ces systèmes sont innombrables. La gamme de niveaux énergétiques accessibles est donc vaste. De plus, l'alternance de blocs donneurs et accepteurs au sein d'un polymère régiorégulier permet d'obtenir de larges bandes d'absorption présentant un coefficient d'extinction molaire élevé dans le visible grâce à un transfert de charge interne.¹⁰⁹

Alors que la fonction nitrile est beaucoup utilisée à l'image des CN-PPV,^{109c} le PDI est encore présent ici comme bloc accepteur polymérisé au niveau de l'azote¹¹⁰ ou du cœur aromatique. Les connecteurs placés entre deux unités PDI sont de type dithiényothiophène (DTT), cyclopentadithiophène (CPDT), dithiényopyrrole (DTP), fluorène, dibenzosilole (DBS), carbazole...^{83,111} Dans une moindre mesure, le NDI est employé de façon similaire.^{111a,112} Les rendements de photoconversion enregistrés pour ces deux familles avoisinent 0,5%.

¹⁰⁸ G. Yu, A. J. Heeger, *J Appl Phys*, **1995**, 78, 4510-4515.

¹⁰⁹ (a) H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mat Sci Eng R*, **2001**, 32, 1-40. (b) J. Roncali, *Macromol Rapid Comm*, **2007**, 28, 1761-1775. (c) A. Facchetti, *Mater Today*, **2013**, 16, 123-132.

¹¹⁰ (a) J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, G. D. Sharma, P. Balraju, M. S. Roy, *J Phys Chem C*, **2009**, 113, 7904-7912. (b) M. R. Raj, S. Ramkumar, S. Anandan, *RSC Adv*, **2013**, 3, 5108-5120.

¹¹¹ (a) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv Mater*, **2011**, 23, 268-284. (b) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J Org Chem*, **2011**, 76, 2386-2407. (c) E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigments*, **2013**, 98, 160-179.

¹¹² (a) Z. Tang, B. Liu, A. Melianas, J. Bergqvist, W. Tress, Q. Bao, D. Qian, O. Inganäs, F. Zhang, *Adv Mater*, **2015**, 27, 1900-1907. (b) S.-C. Chen, Q. Zheng, Q. Zhang, D. Cai, J. Wang, Z. Yin, C. Tang, *J Polym Chem Sci A1*, **2013**, 51, 1999-2005.

Fortement électro-attracteur, on retrouve aussi le BT déjà copolymérisé avec le fluorène en 2001 et conduisant à un composé disposant d'une grande affinité électronique.¹¹³ L'ajout d'un thiophène intermédiaire améliorera ses performances en OPV, passant de 0,13% à 2,7%.¹¹⁴

Enfin, les fonctions amides et imides sont à nouveau représentées avec un homopolymère de l'isoindigo¹¹⁵ et quelques copolymères du DPP présentant des efficacités modestes de 0,5% et 0,4% respectivement.¹¹⁶

Alors que les cellules solaires les plus performantes sont encore constituées de dérivés de type fullerène comme matériaux accepteurs, l'association de polymères de type *n* à des donneurs adéquats, autres que le P3HT, au sein de dispositifs photovoltaïques a permis d'atteindre de très bon rendements PV avec un maximum à 7,7% pour une cellule « tout-polymère ». ^{109c,117}

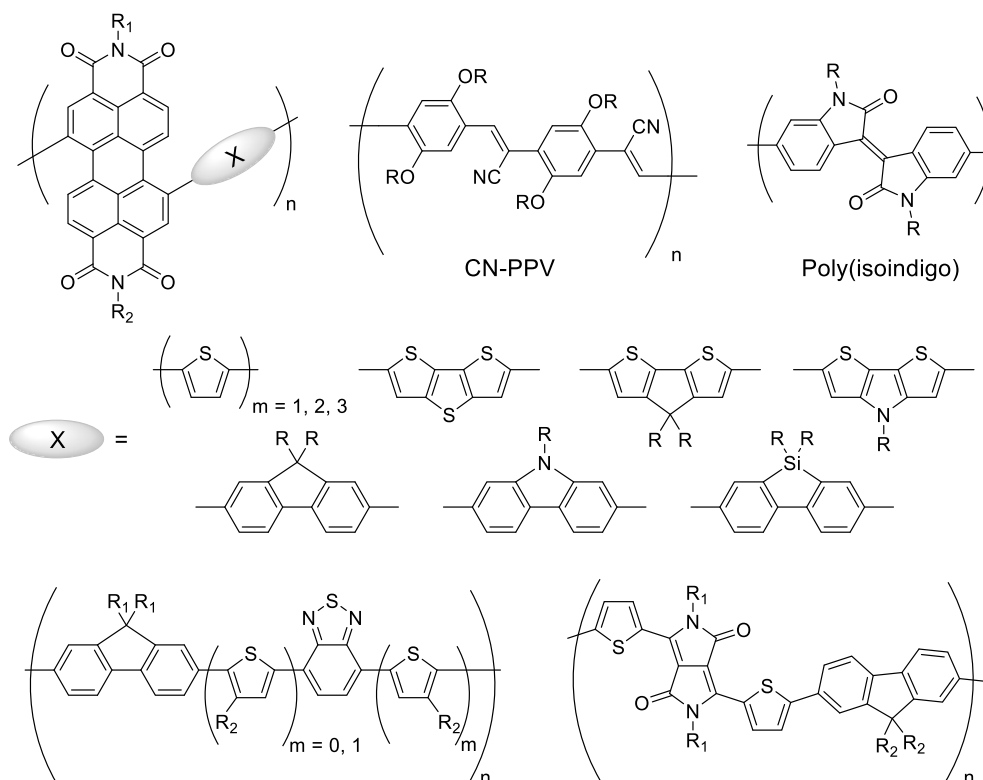


Figure 11 : Principaux polymères de type *n* utilisés comme matériaux accepteurs en OPV.

¹¹³ A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6005-6013.

¹¹⁴ C. R. McNeill, J. J. M. Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebille, M. G. Ramsey, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv Funct Mater*, **2008**, *18*, 2309-2321.

¹¹⁵ R. Stalder, J. Mei, J. Subbiah, C. Grand, L. A. Estrada, F. So, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6303-6310.

¹¹⁶ M.-F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, *13*, 8931-8939.

¹¹⁷ Y.-J. Hwang, B. A. E. Courtright, A. S. Ferreira, S. H. Tolbert, S. A. Jenekhe, *Adv Mater* **2015**, 10.1002/adma.201501604.

2.2. Matériaux donneurs d'électron

Comme dans le cas des accepteurs, le semi-conducteur de type *p*, donneur par essence, utilisé dans les OSC peut être une petite molécule ou un polymère. Après des résultats séminaux obtenus à base de molécules,¹¹⁸ les polymères, notamment grâce au P3HT puis aux polymères à faible gap ont vite pris leur essor. Longtemps tombées en désuétude, les petites molécules, sont revenues depuis 10 ans au centre des attentions des chercheurs et font aujourd'hui jeu égal en OPV avec les polymères.

2.2.a. Polymères

Si l'on trouve des BHJ dont la couche active est uniquement constituée de polymères,^{109c} le mélange polymère:fullerène domine largement.^{27a, 119} Les premiers polymères de type *p* largement utilisés pour l'OPV furent les poly(phénylènevinylène)s (Figure 12). Cependant, leur large bande interdite rend peu efficace l'absorption des photons et les rendements de photoconversion ne dépassèrent pas 3%.^{71b} Déjà éprouvés en cellules Schottky lors de travaux pionniers,²⁴ les polythiophènes et leur représentant, le P3HT, ont permis d'atteindre des rendements de 5%.^{39b,120} En cause, ses niveaux HOMO et LUMO en adéquation avec ceux du PC₆₁BM, une bonne mobilité des trous ($\mu_h = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹²¹ ainsi qu'une solubilité permettant un dépôt en solution (Figure 12).

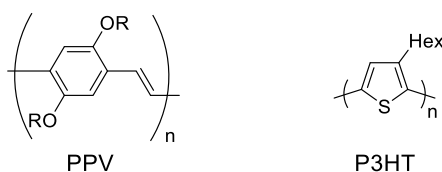


Figure 12 : Structures d'un PPV et du P3HT.

Néanmoins, un gap plus réduit que celui du P3HT ($E_g = 1,9\text{-}2,0 \text{ eV}$)¹²² est nécessaire afin d'absorber la lumière visible au-delà de 600 nm et de pousser plus loin les performances PV. Pour ce faire, deux voies majeures d'ingénierie moléculaire sont exploitées.

Contrairement au polyacétylène, les systèmes conjugués à base de cycles aromatiques possèdent deux formes mésomères, aromatique et quinoïde, d'énergie différentes. La stabilisation de la seconde forme *via* l'utilisation d'un cycle proaromatique augmente la planéité du composé entraînant une meilleure délocalisation électronique. De plus, la forme quinoïde possède un gap plus faible permettant l'exploitation des photons de faibles énergies. Par exemple, le cycle proaromatique thiéno[3,4-*b*]thiophène est présent dans le poly(thiéno[3,4-*b*]thiophène-

¹¹⁸ (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, 8, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, 3, 129-138.

¹¹⁹ C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv Mater*, **2010**, 22, 3839-3856.

¹²⁰ J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv Mater*, **2006**, 18, 572-576.

¹²¹ H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **1998**, 280, 1741-1744.

¹²² V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chem Phys Lett*, **2005**, 411, 138-143.

co-benzodithiophène) (PTB7) qui a permis d'atteindre des efficacités allant de 7 à 10% selon les dispositifs (Figure 13).^{54,56,123}

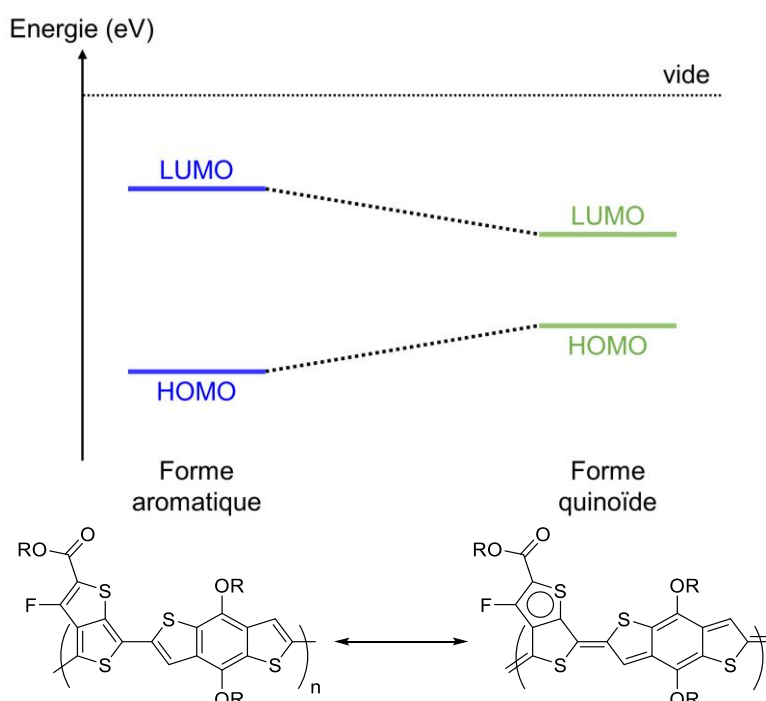


Figure 13 : Diagramme énergétique des formes aromatique et quinoïde d'un polymère et exemple du PTB7.

La seconde possibilité réside dans le développement de copolymères constitués d'une alternance entre deux monomères, l'un électro-donneur et l'autre électro-attracteur.^{109a} Ici, la réduction du gap résulte des interactions orbitales entre ces deux sous-unités (Figure 14). De véritables efforts de synthèse dans ce sens ont abouti à la conception d'une immense bibliothèque de polymères à faible gap principalement autour des motifs thiophène, fluorène, carbazole et cyclopentadithiophène (CPDT).¹²⁴ Parmi eux, le poly[N-9'-heptadecanyle-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) a remporté un vif succès avec des rendements supérieurs à 7%.^{37a,125}

L'utilisation d'autres copolymères alternés, comme le PTADTDFBT comportant un anthracène, a permis la conception de cellules dont les rendements flirtent avec les 8%.¹²⁶ Le

¹²³ (a) Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nat Photon*, **2012**, 6, 591-595. (b) L. Lu, L. Yu, *Adv Mater*, **2014**, 26, 4413-4430. (c) J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, J.-X. Tang, *Adv Mater*, **2015**, 27, 1035-1041.

¹²⁴ (a) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2009**, 21, 1323-1338. (b) T. Umeyama, H. Imahori, *J Mater Chem A*, **2014**, 2, 11545-11560.

¹²⁵ (a) S. Beaupre, M. Leclerc, *J Mater Chem A*, **2013**, 1, 11097-11105. (b) D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger, *Angew Chem Int Edit*, **2013**, 52, 2874-2880.

¹²⁶ J. W. Jung, F. Liu, T. P. Russell, W. H. Jo, *Adv Energy Mater*, **2015**, 10.1002/aenm.201500065.

PBDTTPD a lui permis d'établir un record à 8,5% pour une BHJ en 2013.¹²⁷ L'original PDBT-T1 et son motif benzodithiophène-4,8-dione a conduit à des OSC permettant des rendements de conversion de 9,7% (Figure 14).¹²⁸

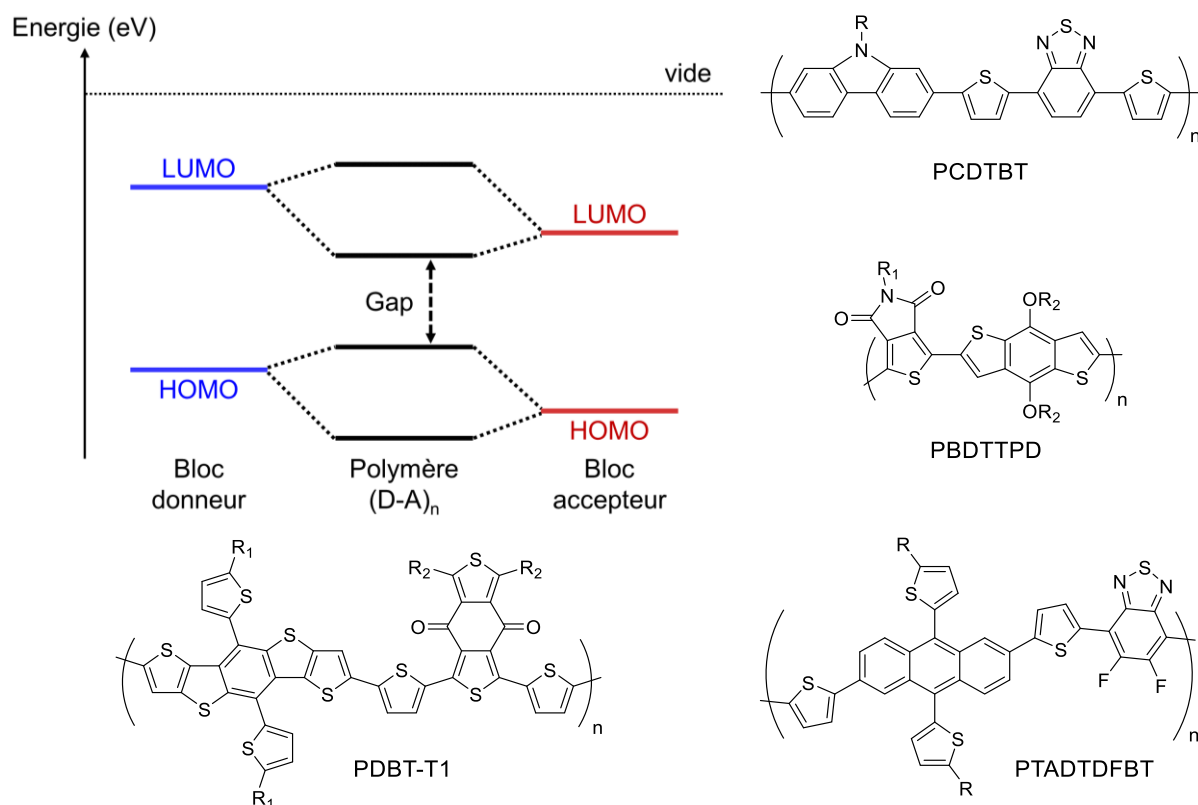


Figure 14 : Diagramme énergétique des interactions orbitales au sein d'un copolymère alterné de type (D-A)_n et exemples marquants pour l'OPV.

L'utilisation de polymères pour l'OPV s'est révélée fructueuse. Ces derniers présentent cependant certains inconvénients. Le manque de reproductibilité de leur synthèse en termes de masse molaire moyenne et d'indice de polydispersité,¹²⁹ ou encore la présence de contaminants tels que les catalyseurs et les groupements terminaux n'ayant pas réagi peuvent freiner leur entrée sur le marché, ouvrant ainsi la voie aux petites molécules.

2.2.b. Petites molécules

Si les toutes premières cellules solaires organiques développées d'abord en 1958 puis à la fin des années 70 faisaient appel à des matériaux moléculaires,¹⁹⁻²⁵ le développement d'une stratégie d'ingénierie moléculaire autour de ces systèmes est initié au milieu des années 2000. Ces premiers travaux, et ceux qui suivront, visent à mieux comprendre les relations entre la structure des composés, les propriétés des molécules, des matériaux et les caractéristiques finales des

¹²⁷ C. Cabanetos, A. El Labban, J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, J. M. J. Fréchet, M. D. McGehee, P. M. Beaujuge, *J Am Chem Soc*, **2013**, 135, 4656-4659.

¹²⁸ L. Huo, T. Liu, X. Sun, Y. Cai, A. J. Heeger, Y. Sun, *Adv Mater*, **2015**, 10.1002/adma.201500647.

¹²⁹ H. K. H. Lee, Z. Li, I. Constantinou, F. So, S. W. Tsang, S. K. So, *Adv Energy Mater*, **2014**, 4, 1400768.

cellules.¹³⁰ Depuis, de nombreuses classes de chromophores ont été décrites et quelques-unes parmi les plus prometteuses sont présentées ci-dessous.¹³¹

Les oligothiophènes (nT) sont parmi les plus étudiés et constituent une famille de semi-conducteurs présentant de bonnes propriétés de transport de charges et d'absorption électronique du spectre visible qui peuvent être réglées par ingénierie moléculaire (Figure 15). Tandis que les premiers travaux sur ce type de composés pour l'OPV ont porté sur des structures linéaires telles que l'octithiophène (8T), des avancées ont été obtenues en préparant des oligothiophènes de dimensionnalité 2D (voir chapitre 2 page 51). Des structures tridimensionnelles comme les tétra(terthiényl)silanes, ont aussi été développées pour éviter que le transport des charges ne soit régi par la direction de l'empilement.¹³⁰ Ceux-ci présentant toutefois une absorption faible, les performances des cellules étaient médiocres (0,3%).

L'équipe de P. Bäuerle a récemment développé une série d'oligothiophènes substitués en positions terminales par des groupements dicyanovinyles (DCVnT, n = 3-7). Cette approche permet de réduire le gap HOMO-LUMO et améliore la couverture du spectre visible. Associé à un accepteur, ce type de composé donneur a permis, après de nombreuses optimisations moléculaires et du dispositif, la fabrication par évaporation sous vide de cellules solaires d'efficacité élevées¹³² dont un maximum de 6,9% pour un DCV5T.¹³³ D'autres groupements terminaux électro-attracteurs ont été greffés aux oligothiophènes avec succès comme la 2-(1,1-dicyanométhylène)rhodanine qui, de part et d'autre d'un septithiophène, permet d'atteindre un rendement de 9,3% pour une BHJ réalisée par voie humide (DRCN7T, Figure 15).¹³⁴ Les oligo(thiénylènevinylène)s montrent aussi des performances intéressantes puisqu'un rendement de 4,9% a pu être mesuré très récemment avec l'une de ces molécules substituée par la rhodanine (smL06).¹³⁵

¹³⁰ J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. de Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, 511–512, 567-575.

¹³¹ (a) J. Roncali, *Acc Chem Res*, **2009**, 42, 1719-1730. (b) B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem Mater* **2011**, 23, 470-482. (c) A. Mishra, P. Bauerle, *Angew Chem Int Edit*, **2012**, 51, 2020-2067. (d) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv Mater*, **2014**, 26, 3821-3838. (e) V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv*, **2014**, 5, 354-397. (f) M.-E. Ragoussi, T. Torres, *Chem Comm*, **2015**, 51, 3957-3972.

¹³² (a) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schupel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2006**, 18, 2872-2875. (b) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Korner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiss, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bauerle, *Adv Funct Mater*, **2011**, 21, 897-910. (c) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, 24, 675-680.

¹³³ R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Korner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Uhrich, P. Bauerle, *J Am Chem Soc*, **2012**, 134, 11064-11067.

¹³⁴ Q. Zhang, B. Kan, F. Liu, G. Long, X. Wan, X. Chen, Y. Zuo, W. Ni, H. Zhang, M. Li, Z. Hu, F. Huang, Y. Cao, Z. Liang, M. Zhang, T. P. Russell, Y. Chen, *Nat Photon*, **2015**, 9, 35-41.

¹³⁵ N. F. Montcada, R. Domínguez, B. Pelado, P. d. I. Cruz, E. Palomares, F. Langa, *J Mater Chem A*, **2015**, 3, 11340-11348.

Il existe en outre certaines molécules très performantes comportant une partie oligothiophène et dont le “design” est issu d’une optimisation fine des propriétés optiques et électroniques afin d’améliorer à la fois la V_{oc} et la J_{sc} . Deux molécules se distinguent. La première (DTSDBT) comporte deux motifs 5-fluorobenzothiadiazole et permet d’enregistrer un rendement de 7% pour une BHJ relativement basique où le PC₇₁BM est utilisé comme accepteur,¹³⁶ et très récemment un rendement de 5,4% avec un accepteur moléculaire non fullerène.¹³⁷ La seconde molécule, qui présente un motif benzodithiophène central, conduit à des OSC dont le rendement atteint 9,95% (DR3TSBDT).¹³⁸

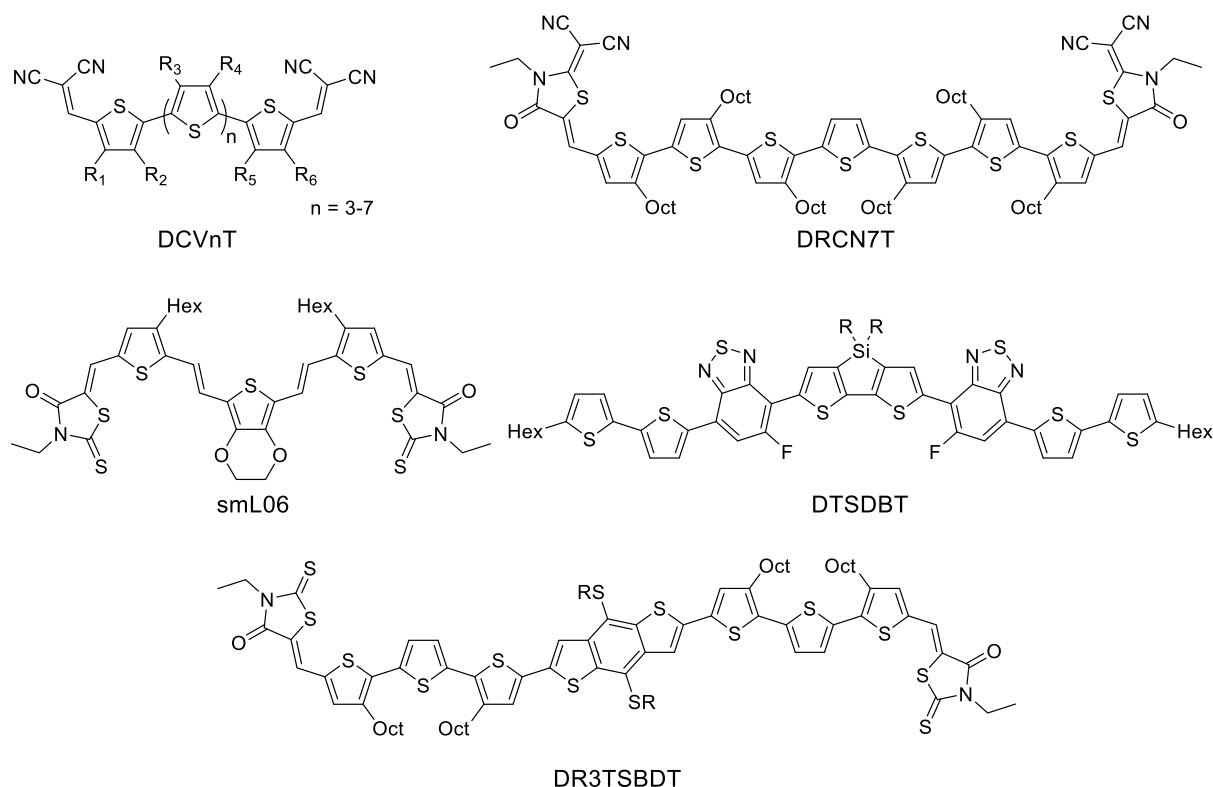


Figure 15 : Exemples d’oligothiophènes et autres analogues à succès pour l’OPV.

La famille des acènes est notamment représentée par le pentacène¹³⁹ et le rubrène¹⁴⁰ avec des cellules autour des 3% d’efficacité en dépit d’une absorption limitée (Figure 16). Déjà utilisés dans des cellules de type Schottky, les squaraines sont le plus souvent construits de manière symétriques avec deux groupements électro-donneurs connectés à un cycle à quatre chaînons fortement électro-attracteur. Un rendement maximum de 5,2% a été enregistré pour une cellule incorporant l’une de ces molécules.¹⁴¹

¹³⁶ J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Acc Chem Res*, **2014**, 47, 257-270.

¹³⁷ O. K. Kwon, J.-H. Park, D. W. Kim, S. K. Park, S. Y. Park, *Adv Mater*, **2015**, 27, 1951-1956.

¹³⁸ B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng, Y. Chen, *J Am Chem Soc*, **2014**, 136, 15529-15532.

¹³⁹ S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl Phys Lett*, **2004**, 85, 5427-5429.

¹⁴⁰ A. K. Pandey, J. M. Nunzi, *Adv Mater*, **2007**, 19, 3613-3617.

¹⁴¹ G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 184-187.

L'ajout d'un benzofurane de part et d'autre d'un DPP montre que ce motif, très utilisé dans les polymères, est aussi intéressant décliné en petite molécule. Une cellule dans laquelle ce composé est utilisé comme donneur avait déjà fourni un rendement de 4,4% en 2009.¹⁴²

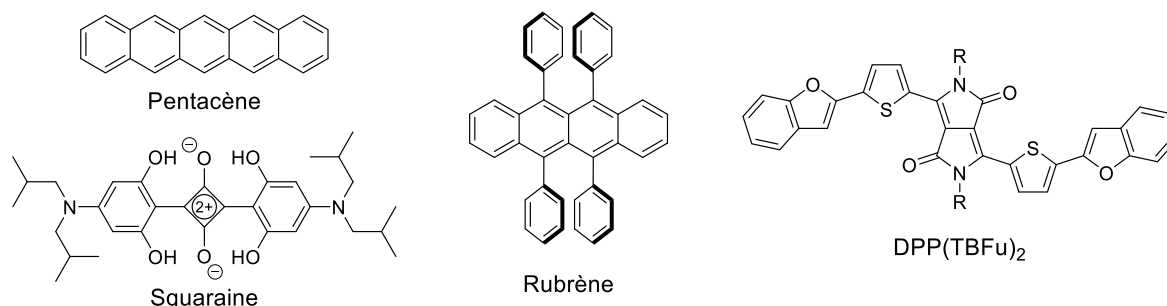


Figure 16 : Exemples d'acènes de squaraine et dérivé du DPP à succès

La classe des mérocyanines regroupe de nombreux composés de type *push-pull*. Parmi les réalisations récentes, une cellule d'architecture relativement simple où l'on trouve le composé HB194 dans la couche active de type HHJ fournit un rendement de photoconversion de 6,1%.¹⁴³ Synthétisable rapidement en deux étapes, la mérocyanine HB366 utilisée comme matériau donneur dans une BHJ mène à un rendement de 4,5%, un excellent résultat pour une molécule de cette simplicité (Figure 17).¹⁴⁴

De nombreux matériaux donneurs utilisés dans les premières BHJ portaient un motif triphénylamine (TPA).¹⁴⁵ Si les structures initiales étaient assez imposantes, des molécules de faible masse moléculaire sont aujourd'hui très efficaces.¹⁴⁶ Très récemment, une cellule de type bicouche dépassant les 3% de rendement a été fabriquée au laboratoire avec le composé MP₂A-T-DCV.¹⁴⁷ Constituée d'une ditolylphénylamine et d'un dicyanovinyle séparés par un benzothiadiazole, la DTDCPB en est également un bel exemple avec 6,8%, l'un des rendements les plus élevés à ce jour pour une cellule HHJ entièrement préparée par sublimation.¹⁴⁸

¹⁴² B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwivat, T.-Q. Nguyen, *Adv Funct Mater*, **2009**, *19*, 3063-3069.

¹⁴³ V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 888-893.

¹⁴⁴ H. Burckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsanger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew Chem Int Edit*, **2011**, *50*, 11628-11632.

¹⁴⁵ (a) A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem Mater*, **2006**, *18*, 2584-2590. (b) S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 3459-3466. (c) E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche, J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 540-545.

¹⁴⁶ (a) A. Leliege, C. H. Le Regent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem Comm*, **2012**, *48*, 8907-8909. (b) V. Jeux, D. Demeter, P. Leriche, J. Roncali, *RSC Adv*, **2013**, *3*, 5811-5814. (c) J. W. Choi, C.-H. Kim, J. Pison, A. Oyedele, D. Tondelier, A. Leliege, E. Kirchner, P. Blanchard, J. Roncali, B. Geffroy, *RSC Adv*, **2014**, *4*, 5236-5242. (d) A. Diac, D. Demeter, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2015**, *21*, 1598-1608.

¹⁴⁷ Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J Mater Chem C*, **2015**, *3*, 5145-5151.

¹⁴⁸ Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, C.-W. Lu, F. Lin, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, P.-H. Wang, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, S. B. Darling, *J Am Chem Soc*, **2012**, *134*, 13616-13623.

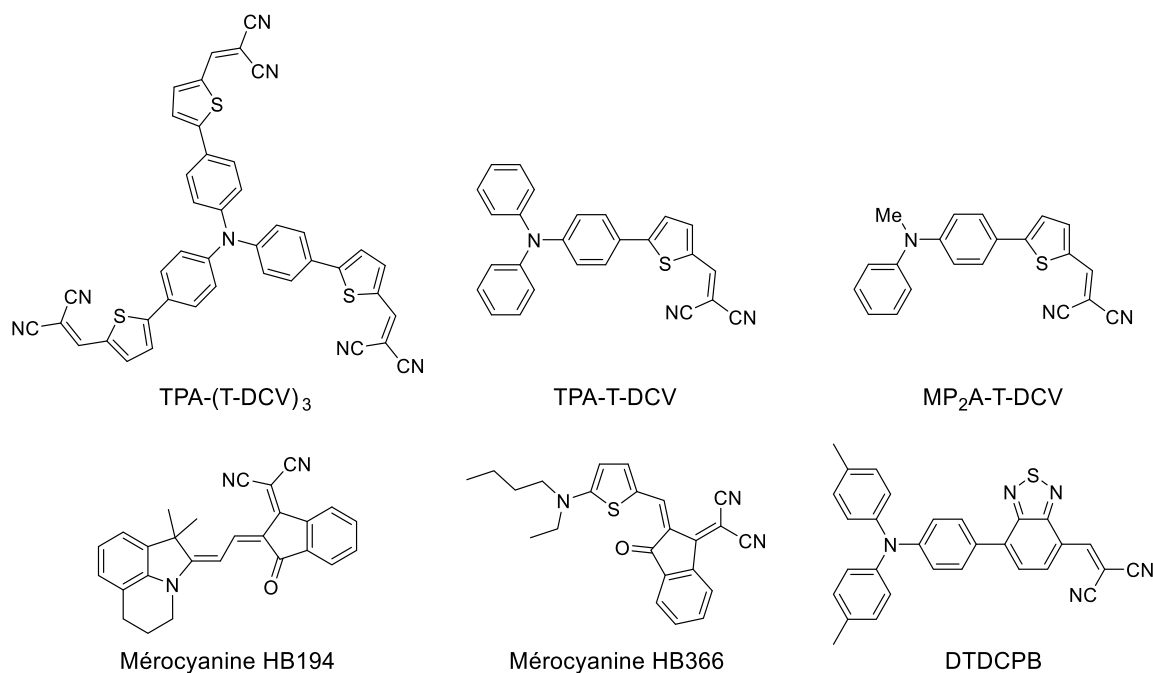


Figure 17 : Exemples de molécules de type push-pull pour l'OPV.

2.3. Considération sur l'efficacité d'une molécule pour l'OPV

De nouvelles molécules pour l'OPV sont publiées chaque jour dans des journaux scientifiques de chimie. Pourtant, fréquemment, seul le rendement de photoconversion est mis en avant, jusqu'à parfois en oublier la synthèse qui n'est pas discutée et se retrouve dans les appendices, lorsqu'elle est présente. Dans ce domaine de la chimie organique si proche de l'application finale, quelle réalité donner à l'efficacité d'un matériau, quel qu'il soit, sans réflexion sur sa faisabilité et donc *a priori* sur sa synthèse, et ce même à l'échelle du laboratoire ? Ce point commence néanmoins à préoccuper les chimistes, comme le montre les revues très récentes de G. M. Farinola *et coll.* et R. Po *et coll.*¹⁴⁹

Afin d'illustrer ce propos, prenons DR3TSBDT présenté ci-dessus (Figure 15, page 42). Décrit en 2014, il s'agit du donneur moléculaire utilisé dans la cellule de type BHJ (simple jonction) possédant le rendement de conversion le plus élevé à ce jour, soit 9,95%.¹³⁸ Tout d'abord, il est à noter qu'il est nécessaire de parcourir de nombreuses publications et de remonter jusqu'en 1976 pour connaître la totalité des étapes de sa synthèse. Afin de rendre compte de sa complexité, l'intégralité de ces étapes est rassemblée sur un seul schéma (Schéma 1, page 45). 17 étapes sont nécessaires pour obtenir la molécule, pour un rendement global (r_g) de 1% (en considérant la séquence réactionnelle linéaire la plus longue).^{138,150}

¹⁴⁹ (a) G. Marzano, C. V. Ciasca, F. Babudri, G. Bianchi, A. Pellegrino, R. Po, G. M. Farinola, *Eur J Org Chem*, **2014**, 2014, 6583-6614. (b) R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, 48, 453-461.

¹⁵⁰ (a) D. W. Slocum, P. L. Gierer, *J Org Chem*, **1976**, 41, 3668-3673. (b) P. T. Henderson, D. M. Collard, *Chem Mater*, **1995**, 7, 1879-1889. (c) D. Lee, S. W. Stone, J. P. Ferraris, *Chem Comm*, **2011**, 47, 10987-10989. (d) J. Y. Zhou, X. J. Wan, Y. S. Liu, G. K. Long, F. Wang, Z. Li, Y. Zuo, C. X. Li, Y. S. Chen, *Chem Mater*, **2011**, 23, 4666-4668.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

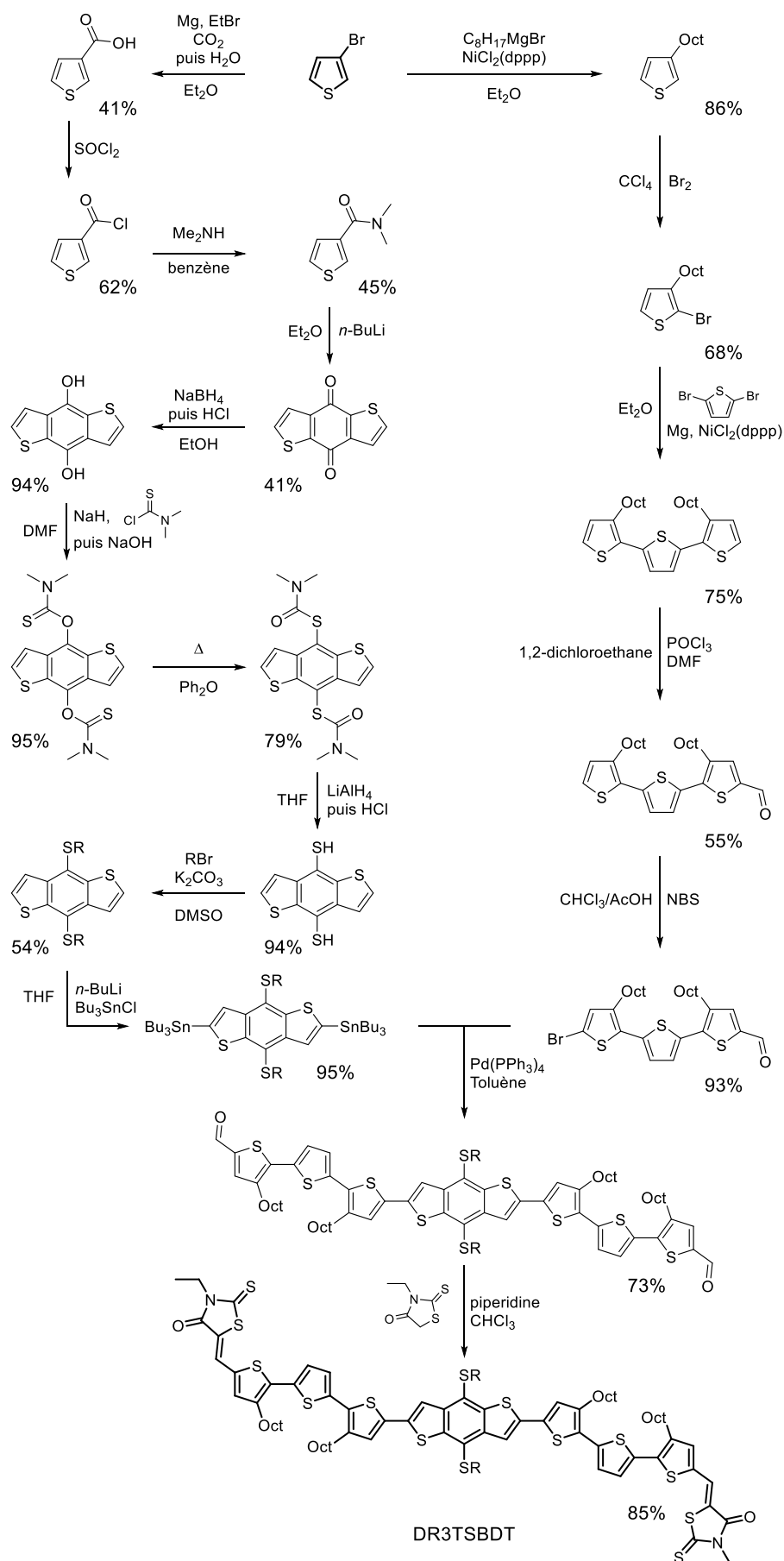


Schéma 1 : Synthèse totale du pseudo-oligothiophène DR3TSBDT utilisé comme matériau donneur en OPV.

Avec une telle synthèse, la molécule DR3TSBDT est-elle finalement intéressante d'un point de vue économique ? Ce même point de vue si souvent mis en avant comme étant, si ce n'est la raison d'être, l'avantage principal de l'OPV sur les technologies actuellement sur le marché.

Finalement, le développement de nouveaux semi-conducteurs organiques pour l'OPV doit passer par l'amélioration des propriétés intrinsèques de la molécule sans pour autant occulter les considérations économiques propres au domaine d'application visé.

IV. Objectifs de la thèse

Nous l'avons vu, le développement intensif de la recherche sur le photovoltaïque organique a conduit à la synthèse de très nombreux systèmes conjugués possédant des propriétés optiques et électroniques spécifiques accessibles notamment par le contrôle de la position et de la largeur du gap des matériaux.

Plusieurs approches d'ingénierie moléculaire permettent de contrôler les différents facteurs régissant ce gap (Figure 8, page 30). Si nous en avons déjà évoqué quelques-uns – promotion de la forme quinoïde, alternance d'unités donneuses et acceptrices – une analyse des exemples précédents montre que nombre de molécules ou de polymères ayant démontré leur efficacité en OPV comportent des motifs plans résultant souvent de la fusion de plusieurs cycles aromatiques. Une autre stratégie permettant d'y accéder consiste à rigidifier les systèmes conjugués par pontage covalent.

Quelques blocs riches en électron, rigidifiés par pontage covalent, ont été associés à des blocs déficients en électron tels que des dérivés du 2,1,3-benzothiadiazole pour préparer des polymères à faible gap utilisé comme matériau donneur en OPV (Figure 18). Le premier d'entre eux, le PFDTBT décrit par R. A. J. Janssen, contenait déjà une unité rigide, le fluorène.¹⁵¹ L'équipe de C. Brabec et celle de A. G. Heeger décrivent ensuite le polymère à faible gap PCPDTBT constitué du noyau cyclopentadithiophène, analogue thiophénique du fluorène, conduisant à des cellules BHJ atteignant des rendements photovoltaïques de 3,5% et 5,5% avec le PC₆₁BM¹⁵² et le PC₇₁BM¹⁵³ respectivement.

Le polymère a-PTPTBT, possédant un bloc riche en électron thiophène-phényl-thiophène complètement ponté, conduit à des cellules BHJ avec le PC₇₁BM de 6,4% d'efficacité.¹⁵⁴ Plus récemment, une unité 2,2'-bithiophène rigidifiée par un pont oxyméthylène reliant les positions 3 et 3' a été associée au dérivé difluoré du 2,1,3-benzothiadiazole pour préparer le PDTP-DFBT présentant un gap de 1,38 eV.⁵⁹ Tandis qu'une cellule simple jonction de structure inverse réalisée en combinant le PDTP-DFBT et le PC₇₁BM donne une V_{oc} de 0,85 V, une J_{sc} de 17,8 mA.cm⁻² et un rendement de 7,9%, une cellule tandem avec une couche photoactive supplémentaire de P3HT/ICBA permet d'atteindre une V_{oc} de 1,53 V et de dépasser le seuil des 10% de rendement avec la valeur de 10,6%. Très récemment, une cellule triple-jonction combinant trois polymères,

¹⁵¹ C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. Janssen, *Adv Funct Mater*, **2002**, *12*, 709-712.

¹⁵² (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 789-794. b) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 2884-2889.

¹⁵³ J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat Mater*, **2007**, *6*, 497-500.

¹⁵⁴ Y. C. Chen, C. Y. Yu, Y. L. Fan, L. I. Hung, C. P. Chen, C. Ting, *Chem Commun*, **2010**, *46*, 6503-6505

dont le PDTP-DFBT, présentant des absorptions complémentaires du spectre visible, vient de montrer des performances record avec une V_{oc} de 2,28 V et un rendement de 11,5%.¹⁵⁵

Enfin, on peut signaler aussi le système moléculaire ITIC constitué d'une plateforme centrale rigidifiée par pontage covalent de deux unités thiéno[3,2-b]thiophène et d'un noyau benzène, fonctionnalisée aux deux extrémités par un bloc déficient en électron dicyanovinylindanone.¹⁵⁶ Ce composé ITIC constitue un matériau moléculaire non-fullerène accepteur d'électron performant qui, associé à un polymère à faible gap donneur de type PTB7 (Figure 13), permet de préparer des cellules BHJ atteignant jusqu'à 7,5% d'efficacité.

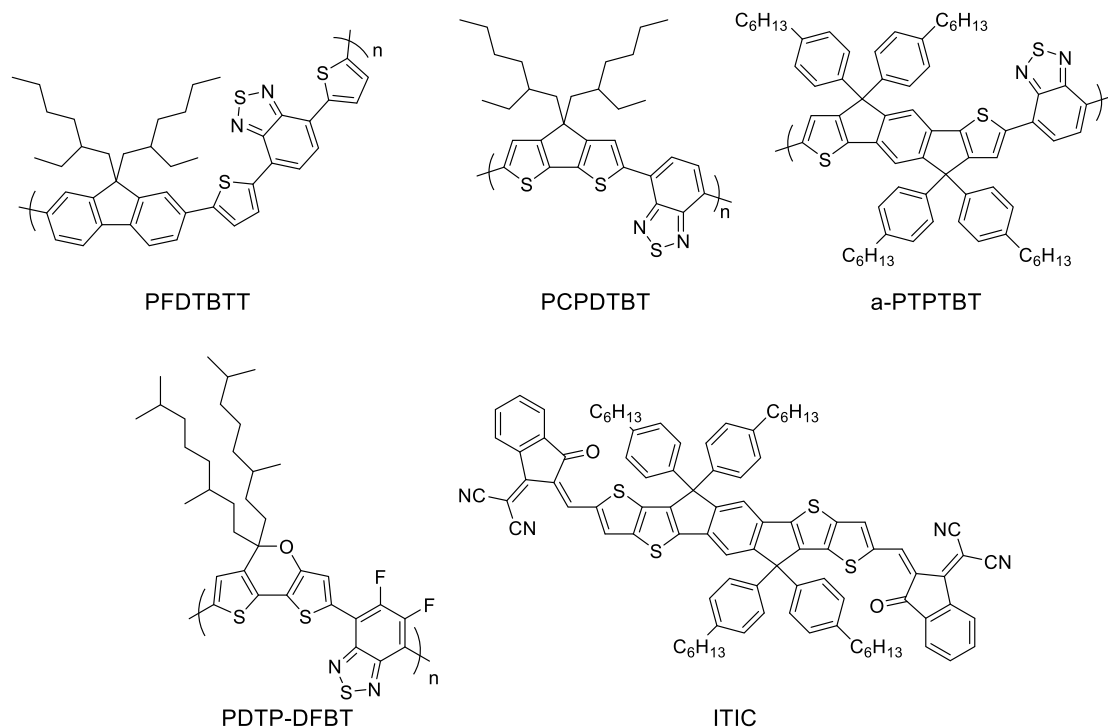


Figure 18 : Exemples de systèmes conjugués rigidifiés par pontage covalent pour l'OPV.

L'équipe SCL s'intéresse depuis plusieurs années au pontage covalent de systèmes conjugués.¹⁵⁷ Cette approche d'ingénierie moléculaire vise à réduire le désordre rotationnel associé aux systèmes conjugués afin d'en améliorer la délocalisation électronique.¹⁵⁸ A titre d'exemple, le pontage covalent d'oligo(thiénylènevinylène)s (nTV, Figure 19) a été étudié. Les spectres d'absorption des nTV pontés montrent un décalage bathochrome du maximum

¹⁵⁵ C. C. Chen, W. H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang, *Adv Mater*, **2014**, 26, 5670–5677.

¹⁵⁶ Y. Lin, J. Wang, Z. G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv Mater*, **2015**, 27, 1170-1174

¹⁵⁷ (a) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 1305. (b) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 1765. (c) J. Roncali, C. Thobie-Gautier, *Adv Mater*, **1994**, 6, 841.

¹⁵⁸ (a) J. Roncali, C. Thobie-Gautier, E. Elandaloussi, P. Frère, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 2249. (b) H. Brisset, P. Blanchard, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *Chem Commun*, **1997**, 569; (c) P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J Org Chem*, **1997**, 62, 2401. (d) P. Blanchard, H. Brisset, A. Riou, R. Hierle, J. Roncali, *J Org Chem*, **1998**, 63, 8310-8319.

d'absorption (λ_{\max}) indiquant une meilleure délocalisation électronique le long de la molécule ainsi qu'une réduction du gap HOMO-LUMO.¹⁵⁹ Ce principe, appliqué à la synthèse de composés de type *push-pull* pour l'optique non-linéaire (ONL) conduit de manière similaire à un déplacement bathochrome significatif du λ_{\max} associé ici à de meilleures propriétés en ONL.¹⁶⁰

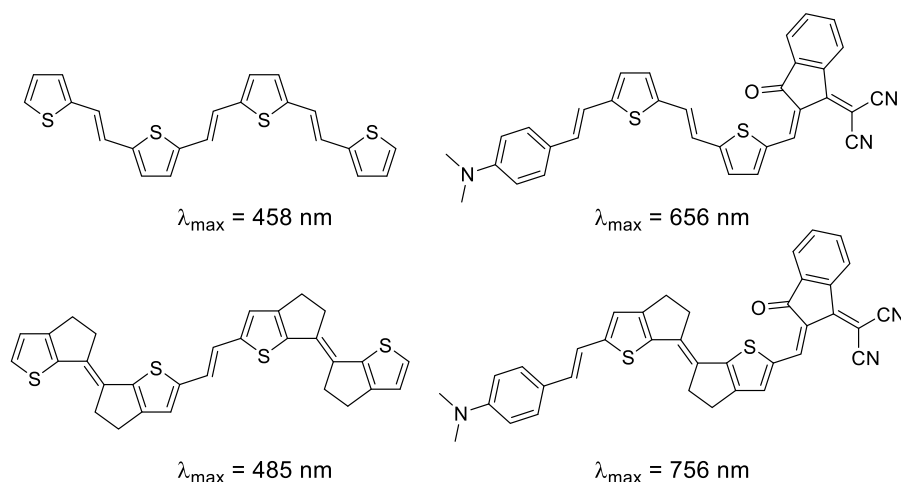


Figure 19 : Réduction du gap HOMO-LUMO par pontage covalent de systèmes conjugués.

En contrepartie, la rigidification de systèmes conjugués s'accompagne souvent d'une complexification des synthèses. Alors que l'oligo(thiénylènevinylène) non ponté ci-dessus peut être obtenu en 3 étapes avec un rendement global de 79%,¹⁶¹ son analogue rigide est quant à lui synthétisé avec un rendement global de 11% sur 7 étapes.^{159,162} Ainsi, il devient nécessaire de mener une réflexion sur les voies de synthèses afin que les propriétés attendues ne soient pas atteintes au détriment de l'accessibilité des matériaux.

La rigidification par pontage covalent de molécules conjuguées représente une stratégie intéressante pour le contrôle des propriétés électroniques des matériaux. Ainsi, ces travaux de thèse portent sur trois familles de molécules pontées selon différentes approches. Pour chacune d'entre elles, présentée au cours des trois chapitres suivants, plusieurs dérivés ont été produits avec la volonté d'aboutir à des synthèses efficaces. Les propriétés optiques, électrochimiques et thermiques de ces composés seront discutées en termes de relations structure-propriétés et leur potentiel comme matériaux donneurs dans des cellules solaires sera évalué.

¹⁵⁹ P. Blanchard, P. Verlhac, L. Michaux, P. Frere, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2006**, 12, 1244-1255.

¹⁶⁰ J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J Org Chem*, **2002**, 67, 205-218.

¹⁶¹ J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles*, **1991**, 32, 991-1002.

¹⁶² P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J Org Chem*, **1997**, 62, 2401-2408.

Chapitre 2 :
 α,ω -Bis(dicyanovinyl)quaterthiophènes

I. Introduction

Les oligothiophènes (nT) représentent une classe importante de semi-conducteurs fréquemment utilisés dans des dispositifs électroniques tels que les OFET, les OLED et les cellules solaires.¹⁶³ Les premiers travaux sur des cellules Schottky ou bicouches à base d'octithiophène (8T) comme matériau semi-conducteurs *p*, ont conduit à des performances PV faibles.¹⁶⁴ La tendance des oligothiophènes linéaires à adopter une orientation verticale (ou *edge-on*) par rapport au substrat ITO sur lequel ils sont déposés par sublimation est l'une des causes invoqué. Une orientation horizontale préférentielle (ou *face-on*), plus favorable à l'absorption de la lumière, a pu être obtenue en développant des oligothiophènes en étoile de structure 2D, tel Btt(H2T)₃ (Figure 20), pour conduire à des cellules bicouches présentant une efficacité proche de l'unité.¹⁶⁵ En tirant profit de la couche BHJ obtenue par co-évaporation, une cellule HHJ intégrant le sexithiophène (6T) comme matériau donneur, le C₆₀ comme accepteur et la bathocuproïne (BCP) comme bloqueur d'excitons a atteint 1,5% en 2008 (Figure 20).¹⁶⁶ En 2014, le groupe de Heremans a décrit une cellule PHJ à trois couches organiques photoactives ITO/PEDOT:PSS/6T/chlorure de subphthalocyanine de bore/chlorure de subnaphtalocyanine de bore/BCP/Ag permettant d'atteindre la valeur exceptionnelle de 8,4% de conversion ; l'origine de ce résultat où le 6T joue le rôle de donneur provient essentiellement du remplacement du C₆₀ par des accepteurs présentant une absorption efficace et complémentaire dans le visible.⁹⁹

Le groupe de A. Yassar fût le premier à substituer un nT en position terminale par un DCV.¹⁶⁷ P. Bäuerle, K. Leo *et coll.* ont ensuite étudié en détail les propriétés photovoltaïques d'une large gamme de α,ω -bis(dicyanovinyl)oligothiophènes (DCVnT) déposés par sublimation sous vide au sein de cellules solaires sophistiquées (Figure 20). Comparativement aux nT non substitués, l'introduction des groupes dicyanovinyle terminaux conduit à un important déplacement bathochrome des maxima d'absorption. La première étude portait sur un tétrabutyl-DCV5T avec une cellule optimisée atteignant un rendement de 3,4%.^{132a} Le nombre d'unités thiophène,^{132b} l'emplacement des chaînes alkyles¹³³ et leurs longueurs¹⁶⁸ ont ensuite été modulés.

Parmi la quinzaine de DCVnT testés au sein de différents dispositifs, une cellule inverse de type PHJ d'une surface de 3 mm² dans laquelle on trouve le DCV4T comme composé donneur avec

¹⁶³ (a) F. Garnier, *Acc Chem Res*, **1999**, *32*, 209-215. (b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv Mater*, **2005**, *17*, 1581-1593. (c) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem Rev*, **2009**, *109*, 1141-1276. (d) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 17590-17600.

¹⁶⁴ (a) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv Mater*, **1995**, *7*, 647-648. (b) C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol Energ Mat Sol C*, **2000**, *63*, 69-82.

¹⁶⁵ R. de Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J. M. Nunzi, J. Roncali, *Adv Mater*, **2003**, *15*, 1939-1943.

¹⁶⁶ J. Sakai, T. Taima, K. Saito, *Org Electron*, **2008**, *9*, 582-590.

¹⁶⁷ A. Yassar, C. Videlot, A. Jaafari, *Sol Energ Mat Sol C*, **2006**, *90*, 916-922.

¹⁶⁸ (a) K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J Appl Phys*, **2008**, *104*, 74511. (b) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 675-680.

le C₆₀ comme accepteur et plusieurs couches de transporteurs de trous, atteint un rendement de photoconversion de 1,2%.^{132b} Une augmentation du rendement à 3% est obtenue en réalisant une cellule similaire de 6 mm² où la couche active est cette fois de type HHJ.¹⁶⁹ Avec cette architecture, l'utilisation du 3,3'',4,4'''-tétraméthyl-DCV4T comme composé donneur permet de monter à 3,8% de rendement PV,^{168b} puis à 6,1% avec le 3'',4''-diméthyl-DCV5T. Dans ce dernier cas, l'ajout d'une couche de C₆₀ dopé *n* entre l'ITO et le C₆₀ permet d'atteindre 6,9%.¹³³ Il est important de signaler que ce type de composé DCVnT rentre dans l'élaboration de cellules tandem atteignant 12% d'efficacité comme annoncé par la société Allemande Heliatek.¹⁷⁰

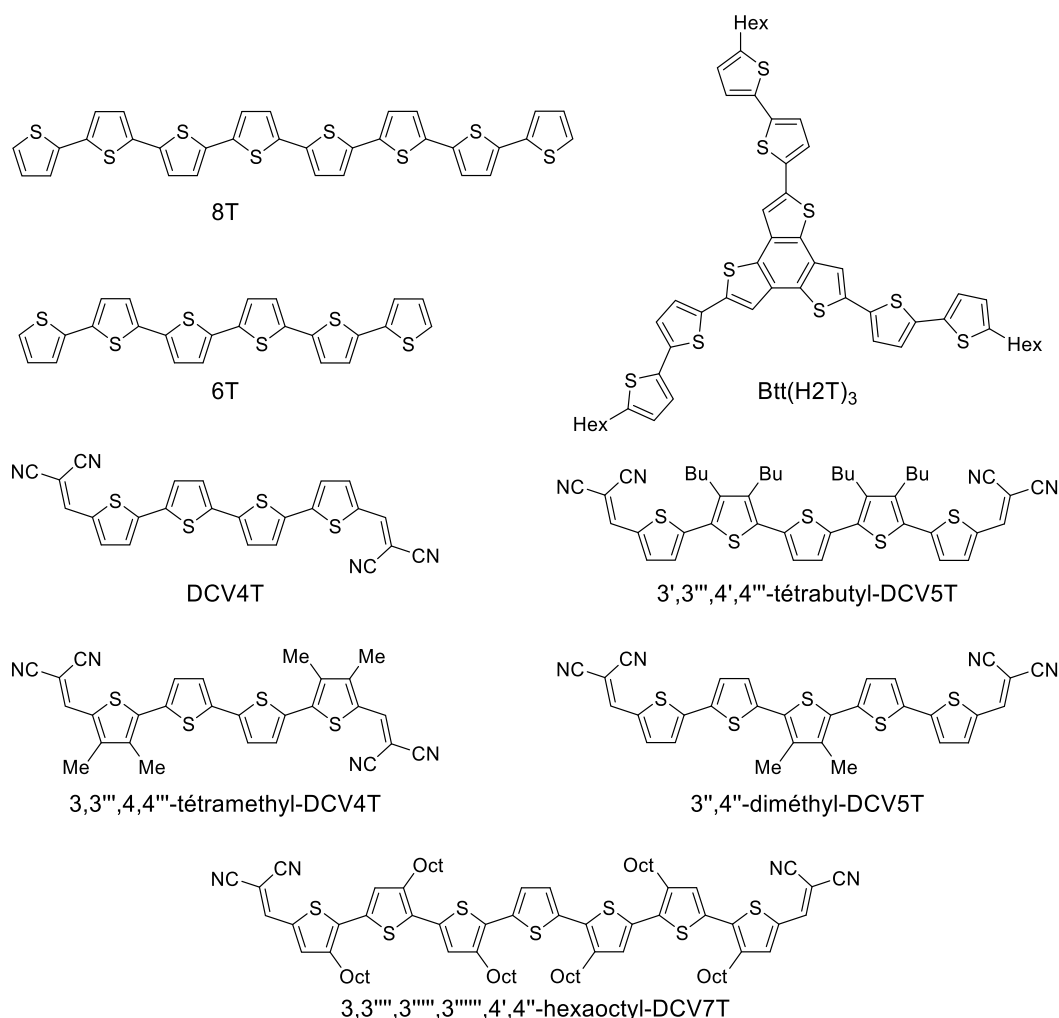


Figure 20 : Oligothiophène (*n*T) et α,ω -bis(dicyanovinyl)oligothiophènes (DCVnT) pour l'OPV.

Enfin, en solubilisant les DCVnT par des chaînes octyles en positions 3 des unités thiophène, Chen *et coll.* ont pu évaluer leurs performances au sein de cellules BHJ préparées par

¹⁶⁹ C. Koerner, C. Elschner, N. C. Miller, R. Fitzner, F. Selzer, E. Reinold, P. Bauerle, M. F. Toney, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, *Org Electron*, **2012**, *13*, 623-631.

¹⁷⁰ <http://www.heliatek.com>

dépôt de la couche active en solution (Figure 20).¹⁷¹ Une cellule d'architecture ITO/PEDOT:PSS/donneur:accepteur/LiF/Al dont la couche active est constituée d'un mélange hexaoctyl-DCV7T/PC₆₁BM dans un ratio de 1:1,4 déposé par "spin-coating" fournit un rendement PV de 3,7%.

Déjà identifiés comme semi-conducteurs de type *p* dans les années 90,¹⁷² les dérivés du quaterthiophène représentent un point de départ intéressant pour la conception de matériaux de faible masse molaire pour l'OPV. Ainsi, au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au composé de référence DCV4T non substitué^{132b,169} (**4T-1**) et à la synthèse de nouveaux analogues rigidifiés par pontage covalent, l'objectif étant d'évaluer l'impact de la rigidification sur les propriétés moléculaires puis sur les performances des matériaux pour l'OPV. Deux stratégies de rigidification ont été développées et conduisent à une première série de composés (série A). L'analyse des propriétés et performances PV des composés de cette série A nous a poussé à étendre l'une des deux stratégies de rigidification donnant lieu à une seconde série de composés (série B). Enfin, l'introduction de groupements solubilisants sur le composé le plus prometteur a été entreprise.

¹⁷¹ (a) Y. Liu, J. Zhou, X. Wan, Y. Chen, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 5209-5215. (b) Y. Liu, X. Wan, B. Yin, J. Zhou, G. Long, S. Yin, Y. Chen, *J Mater Chem*, **2010**, 20, 2464-2468. (c) B. Yin, L. Yang, Y. Liu, Y. Chen, Q. Qi, F. Zhang, S. Yin, *Appl Phys Lett*, **2010**, 97, 23303.

¹⁷² F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem Mater*, **1998**, 10, 3334-3339.

II. Série A : pontage des unités dicyanovinyles et de l'espaceur

La première stratégie de rigidification consiste à ajouter un pont *ortho*-phénylène au niveau des motifs dicyanovinyl-thiophènes latéraux. L'application de cette modification à des systèmes de type *push-pull* a déjà été étudiée au laboratoire et induit un décalage bathochrome du λ_{\max} dû à un abaissement significatif de la LUMO (Figure 21).^{146a, 173} La comparaison des performances de cellules bicouches incorporant l'espèce **DA-1** et son analogue rigide **DA-2** en tant que donneur, montre que la rigidification conduit à une amélioration du rendement de conversion qui passe de 2,5% à 3%. Dans notre étude, une stratégie de rigidification analogue a été appliquée au composé de référence **4T-1**, pour conduire au dérivé **4T-2** (Figure 22).

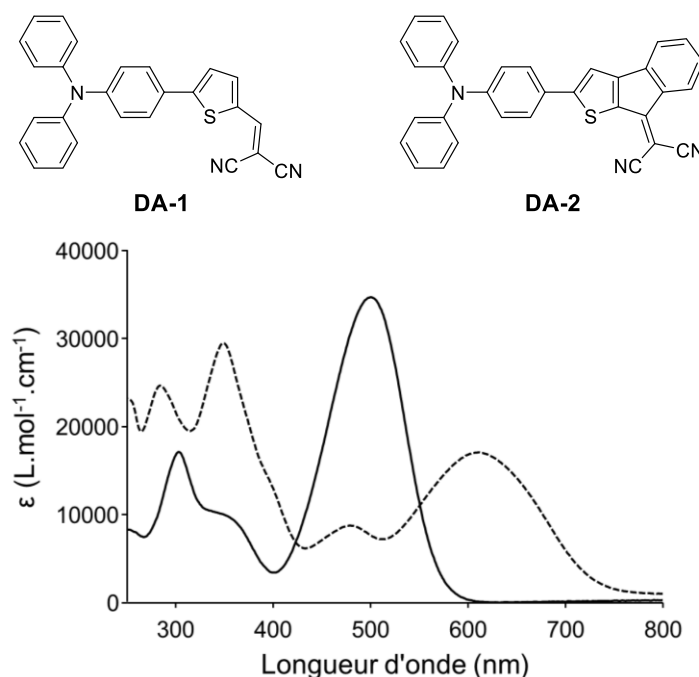


Figure 21 : Structures et spectres UV-visible des composés *push-pull* **DA-1** (trait plein) et **DA-2** (tirets) précédemment étudiés au laboratoire.

Le bithiophène au centre de **4T-1** offre une deuxième possibilité de rigidification. Il peut être remplacé par le motif cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène (CPDT), largement utilisé en électronique organique¹⁷⁴ pour mener au composé **4T-3** (Figure 22). Celui-ci possède en effet un système π de même longueur que le bithiophène et une voie de synthèse récente le rend accessible en peu d'étapes comme nous le verrons. Le pont méthylène porte des chaînes éthyles afin d'apporter un peu de solubilité au système tout en conservant la possibilité d'interactions π - π intermoléculaire à l'état solide. De plus, cela permet de s'affranchir de la réactivité de cette position lorsqu'elle demeure non substituée.

¹⁷³ (a) A. Leliège, J. Grolleau, M. Allain, P. Blanchard, D. Demeter, T. Rousseau, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2013**, 19, 9948-9960. (b) A. Leliège, PhD thesis, Université d'Angers **2012**.

¹⁷⁴ P. Coppo, M. L. Turner, *J Mater Chem* **2005**, 15, 1123-1133.

Enfin, il est possible de combiner les deux types de pontage décrits ci-dessus au sein d'un quatrième composé multi-ponté, **4T-4** (Figure 22).

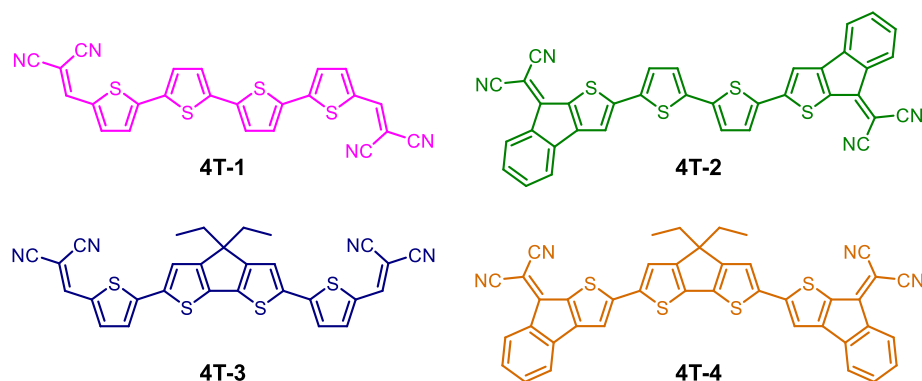


Figure 22 : Structures des quaterthiophènes cibles **4T-1** à **4T-4**.

L'étude des propriétés et des performances en OPV de ces quatre composés (série A) a pour finalité la sélection d'un candidat à partir duquel de nouveaux dérivés (série B) seront à leur tour synthétisés puis étudiés.

A. Synthèse

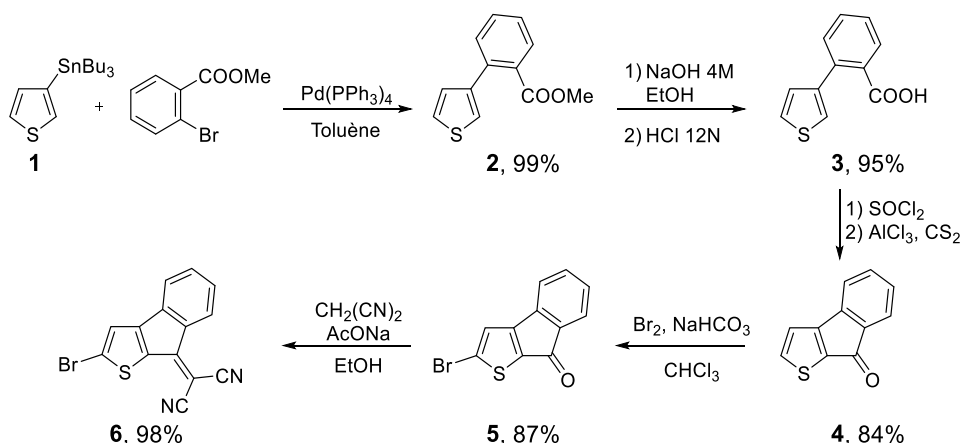
La synthèse des composés **4T-1** à **4T-4** est basée sur une stratégie convergente. Deux groupements électro-attracteurs latéraux bromés et deux espaceurs bithiophènes distannylés sont synthétisés. Ils sont ensuite assemblés par un couplage pallado-catalysé de Stille.

1. Synthèse des blocs électro-attracteurs latéraux

Déjà décrite dans la littérature par différentes méthodes,¹⁷⁵ la synthèse de la cétone **4** reprend celle développée au laboratoire par A. Leliège durant sa thèse (Schéma 2).¹⁷³ Le dérivé stannylé **1**, préparé à partir du 3-bromothiophène, est engagé dans un couplage de Stille avec le bromobenzoate de méthyle. L'ester **2** obtenu est alors saponifié puis hydrolysé. L'acide carboxylique **3** est ensuite transformé en chlorure d'acyle pour être engagé dans une réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire et conduire ainsi à la cétone **4**. Cette dernière est alors bromée en position α libre du thiophène par l'action du dibrome puis une condensation de Knoevenagel en présence de malononitrile conduit finalement au bloc électro-attracteur rigide **6** en cinq étapes pour un rendement global de 67%.

Son pendant non ponté, le 5-bromo-2-dicyanovinylthiophène est quant à lui synthétisé en une étape à partir du 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde commercial suivant une procédure connue.^{168b}

¹⁷⁵ (a) D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, *J Org Chem*, **1967**, 32, 2441-2445. (b) M. A. Campo, R. C. Larock, *J Org Chem*, **2002**, 67, 5616-5620. (c) M. Bancierz, L. A. Huck, W. J. Leigh, G. Mladenova, K. Najafian, X. Zeng, E. Lee-Ruff, *J Phys Org Chem*, **2010**, 23, 1202-1213. (d) N. Marquise, P. J. Harford, F. Chevallier, T. Roisnel, A. E. H. Wheatley, P. C. Gros, F. Mongin, *Tetrahedron Lett*, **2013**, 54, 3154-3157. (e) C.-Y. Chiu, H. Wang, F. G. Brunetti, F. Wudl, C. J. Hawker, *Angew Chem Int Edit*, **2014**, 53, 3996-4000.


Schéma 2 : Synthèse du bloc électro-attracteur rigide **6**.

2. Synthèse des espaceurs bithiophène et cyclopentadithiophène centraux

Décrite pour la première fois en 1968 par Wynberg *et coll.*,¹⁷⁶ la synthèse du motif cyclopentadithiophène (CPDT) passe aujourd'hui majoritairement par la cétone cyclique correspondante.¹⁷⁷ Cet intermédiaire clé peut en effet être réduit et alkylé *via* différentes approches.¹⁷⁸ Des dialkyl-CPDT peuvent ainsi être obtenus en cinq étapes avec des rendements globaux de 18% à 33%. Plus récemment, Vanderzande *et coll.* ont développé une synthèse originale permettant d'obtenir des dialkyl-CPDT, symétriques ou non, en seulement trois étapes.¹⁷⁹ C'est cette voie qui est utilisée ici (Schéma 3).

Ainsi, le Grignard issu de l'échange halogène-métal entre le 2-bromothiophène et le magnésium est engagé dans un couplage pallado-catalysé régiosélectif de type Kumada-Tamao-Corriu avec le 2,3-dibromothiophène.¹⁸⁰ Un second échange halogène-métal est ensuite réalisé entre le dérivé bromé **7** et du *n*-BuLi. L'organolithien généré est additionné sur la 3-pentanone. L'alcool **8** est alors engagé dans une réaction de cyclisation intramoléculaire en milieu acide conduisant au CPDT **9**. Avec un rendement global de 43% sur trois étapes, l'efficacité de la synthèse de cet intermédiaire est limitée par l'étape de cyclisation (52%). Le composé **9** est ensuite distannyllé après déprotonation en présence de deux équivalents de *n*-BuLi et ajout de chlorure de triméthylétain. Ce réactif a été préféré au chlorure de tributylétain car il permet d'obtenir des organostanniques cristallins purs.

¹⁷⁶ A. Kraak, A. K. Wiersema, P. Jordens, H. Wynberg, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 3381-3398.

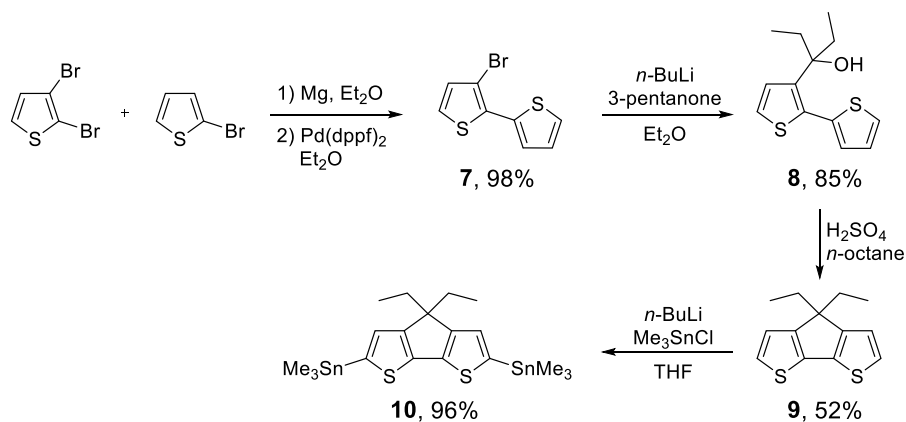
¹⁷⁷ J. Z. Brzeziński, J. R. Reynolds, *Synthesis*, **2002**, 1053-1056.

¹⁷⁸ (a) P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *J Mater Chem*, **2002**, 12, 2597-2599. (b) P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Macromolecules*, **2003**, 36, 2705-2711. (c) G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1938-1942. (d) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, A. Berlin, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3889-3895. (e) G. Zotti, S. Zecchin, A. Berlin, G. Schiavon, G. Giro, *Chem Mater*, **2001**, 13, 43-52. (f) G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, *Chem Mater*, **2008**, 20, 397-412.

¹⁷⁹ S. Van Mierloo, P. J. Adriaenssens, W. Maes, L. Lutsen, T. J. Cleij, E. Botek, B. Champagne, D. J. Vanderzande, *J Org Chem*, **2010**, 75, 7202-7209.

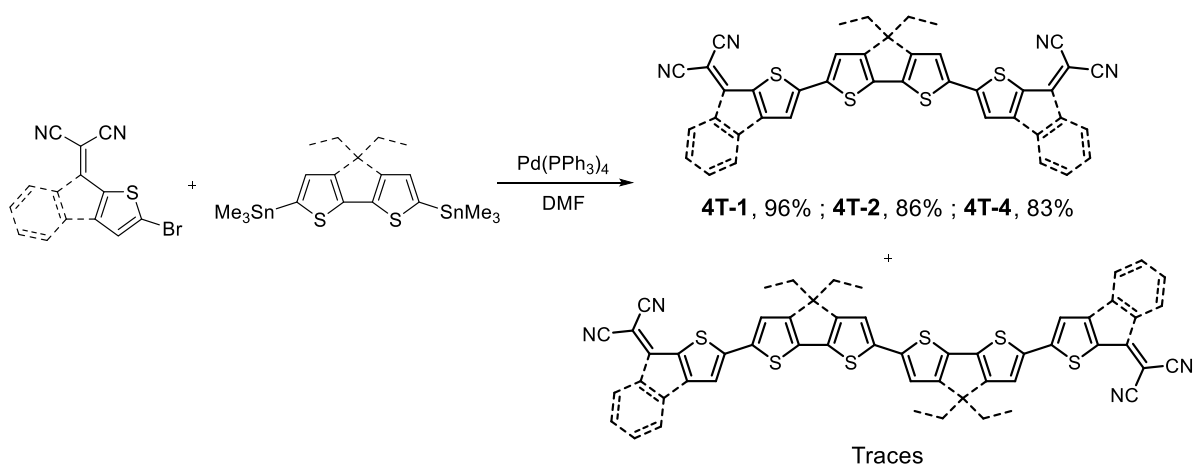
¹⁸⁰ U. Harm, R. Burgler, W. Furbeth, K. M. Mangold, K. Juttner, *Macromol Symp*, **2002**, 187, 65-75.

Il suffit de reproduire les conditions de l'étape de stannylation sur le 2,2'-bithiophène commercial afin d'obtenir l'espaceur distannylé non ponté correspondant avec un rendement de 92%.¹⁸¹



3. Assemblage des blocs

Les deux espaceurs sont combinés avec les deux blocs électro-attracteurs pour aboutir aux quatre dérivés quaterthiophène *via* un double couplage de Stille (Schéma 4). Cependant, on peut observer par spectrométrie de masse la formation de traces de dérivés du sexithiophène résultant de l'homocouplage des dérivés distanniques du bithiophène et du CPDT.



On distingue alors trois cas :

Ayant une très faible solubilité dans tous les solvants disponibles au laboratoire, le composé **4T-1** a pu être efficacement purifié par de simples lavages en raison de la solubilité plus importante du sexithiophène **6T-1** correspondant.

¹⁸¹ Y. Wei, Y. Yang, J.-M. Yeh, *Chem Mater*, **1996**, 8, 2659-2666.

En revanche, les composés **4T-2** et **4T-4** à accepteurs terminaux pontés et leurs sous-produits **6T-2** et **6T-4** étant pratiquement insolubles, les conditions de lavages ont dû être optimisées afin d'éliminer les dérivés **6T**. Si la purification à l'aide d'un extracteur de Soxhlet s'est avérée inefficace due à la forte agrégation de ces molécules, leur pureté a toutefois pu être améliorée par des séquences répétées de broyages au mortier et rinçages au THF sur fritté comme l'a montré un suivi par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) (Figure 23).

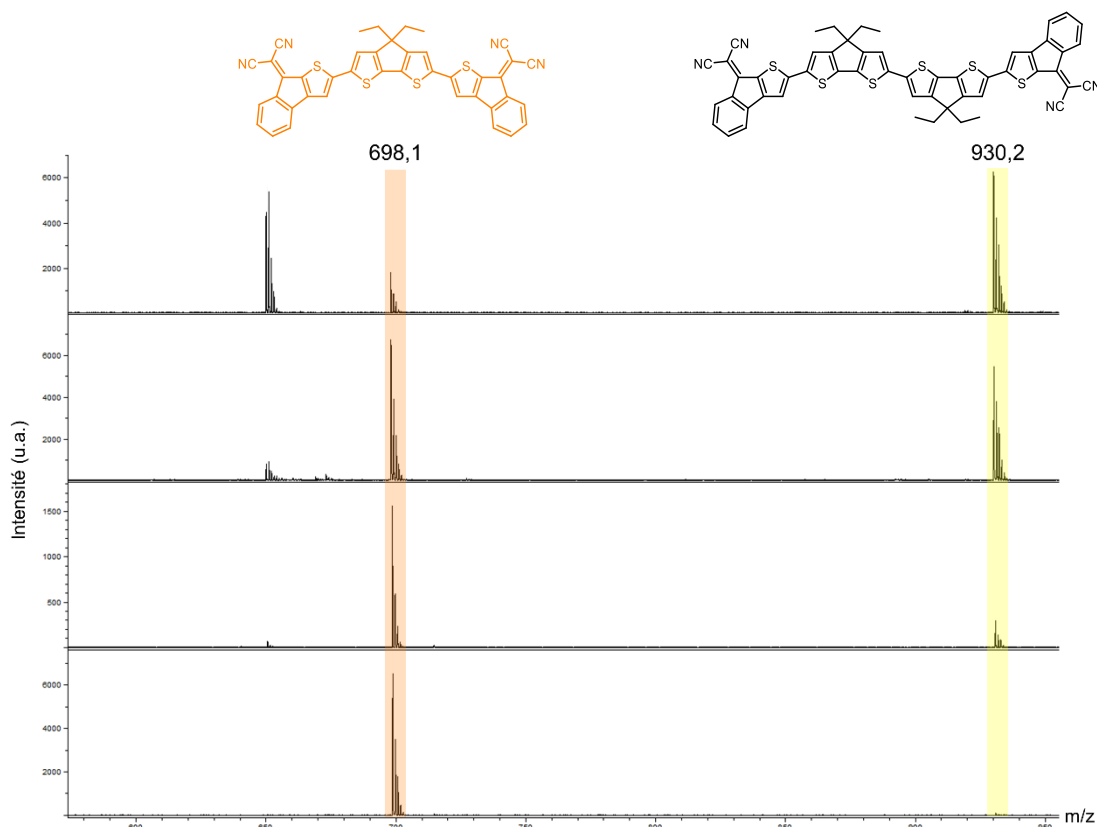


Figure 23 : Superposition de spectres de masse MALDI-TOF enregistrés à différents stades montrant l'élimination progressive du **6T-4** (en jaune, m/z = 930,2), au cours des séquences répétées de broyages au mortier et rinçages au THF, du produit **4T-4** (en orange, m/z = 698,1) (du haut vers le bas).

Pour **4T-3**, le problème est différent. Les chaînes éthyles apportant suffisamment de solubilité, une purification par chromatographie sur colonne est possible. Néanmoins, la faible solubilité entraînant une vitesse d'élution lente, associée à des phénomènes de diffusion et des polarités proches entre **4T** et **6T**, rend la séparation inefficace. Pour contourner ce problème, le composé **4T-3** est finalement synthétisé par une seconde voie (Schéma 5) dans laquelle le couplage de Stille est réalisé entre le 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde et le composé **10**. Dans ce cas, une colonne de chromatographie sur silice permet de séparer facilement le sexithiophène dialdéhyde (< 1%) du quaterthiophène **11**. Une double condensation de Knoevenagel avec le malononitrile permet alors d'obtenir le produit désiré **4T-3** sans difficulté de purification.

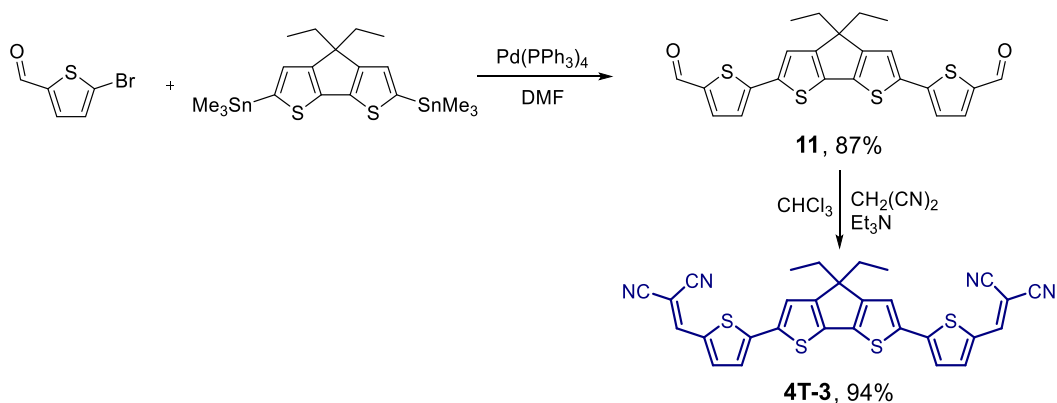


Schéma 5 : Synthèse du composé **4T-3** par la voie B.

Malgré des purifications ayant demandé une phase d'optimisation, les quatre produits **4T-1**, **4T-2**, **4T-3** et **4T-4** sont finalement obtenus respectivement avec des rendements globaux de 79%, 57%, 34% et 55%.

B. Analyses cristallographiques

Des monocristaux ont pu être formés par évaporation lente à partir d'une solution de chloroforme contenant le composé **4T-3**. Leur analyse par diffraction X a été réalisée par Magali Allain, ingénieur d'étude au laboratoire MOLTECH-Anjou.

Le système réticulaire de ces cristaux est de type triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) et présente une molécule **4T-3** et une molécule de chloroforme indépendantes par unité asymétrique. Les motifs DCV-thiophène terminaux adoptent deux conformations opposées, syn et anti, par rapport au motif CPDT central. Les groupements DCV sont en conformation syn par rapport à l'atome de soufre des thiophènes vicinaux ce qui est généralement observé.^{132b,173a} Ils pointent ainsi dans des directions opposées (Figure 24).

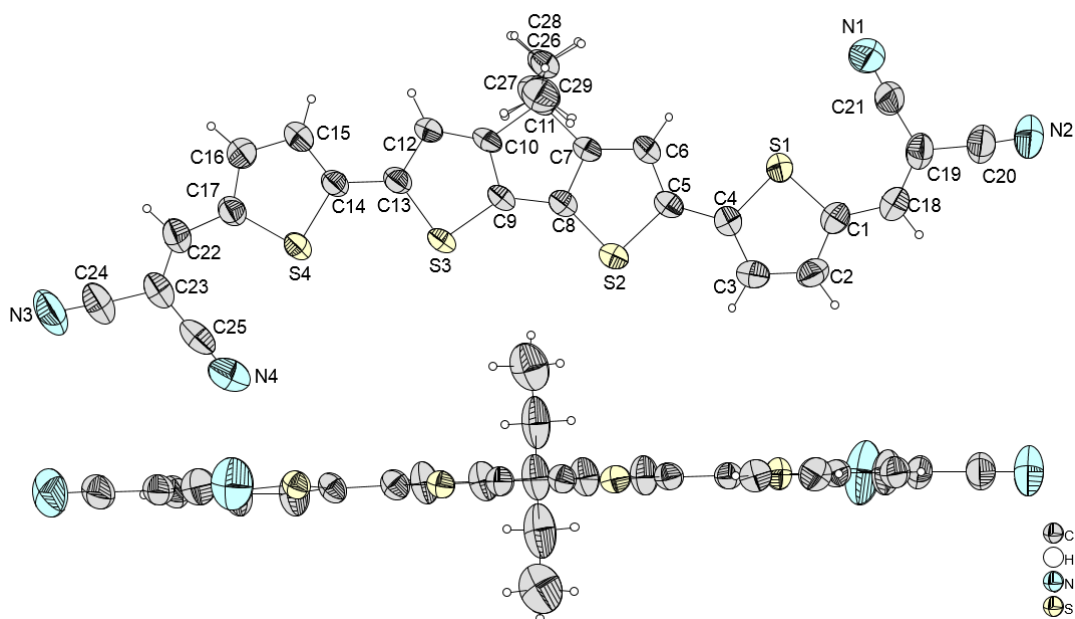


Figure 24 : Vues ORTEP de face et de profil de **4T-3**

A l'exception des deux chaînes éthyles, la molécule **4T-3** est pratiquement plane. Le cœur CPDT étant totalement plan, la légère torsion provient des angles dièdres C12-C13-C14-C15 de $5,6^\circ$ entre le CPDT et le thiophène syn et C3-C4-C5-C6 de $1,1^\circ$ entre le CPDT et le thiophène en anti.

Les molécules sont superposées de façon régulière selon l'axe a (Figure 25). Elles sont parallèles les unes aux autres et positionnées tête-bêche par rapport aux chaînes éthyles. Les distances intermoléculaires moyennes sont courtes au sein d'une colonne ($d_1 = 3,577 \text{ \AA}$ and $d_2 = 3,541 \text{ \AA}$) démontrant une bonne compacité compatible avec des interactions π - π fortes. Il est important de noter que les deux chaînes éthyles présentant une orientation perpendiculaire au plan de la molécule ne gênent pas la compacité de l'empilement favorisant ainsi des couplages électroniques intermoléculaires. Pour preuve, la distance intermoléculaire moyenne au sein d'un cristal de **4T-1** qui ne comporte aucune chaîne alkyle est à peine plus faible ($3,514 \text{ \AA}$).^{132b}

Une analyse détaillée révèle de nombreuses distances soufre-soufre intermoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals de l'atome de soufre ($3,70 \text{ \AA}$). Par exemple, les atomes de soufre du CPDT sont distants de ceux de la molécule suivante de $3,600(1) \text{ \AA}$ (dS2-S3') et $3,646(1) \text{ \AA}$ (dS3-S3'). D'une colonne à une autre, les molécules sont quasiment coplanaires avec des décalages de $0,531 \text{ \AA}$ (d_3) et $0,496 \text{ \AA}$ (d_4) entre les plans moyens des molécules.

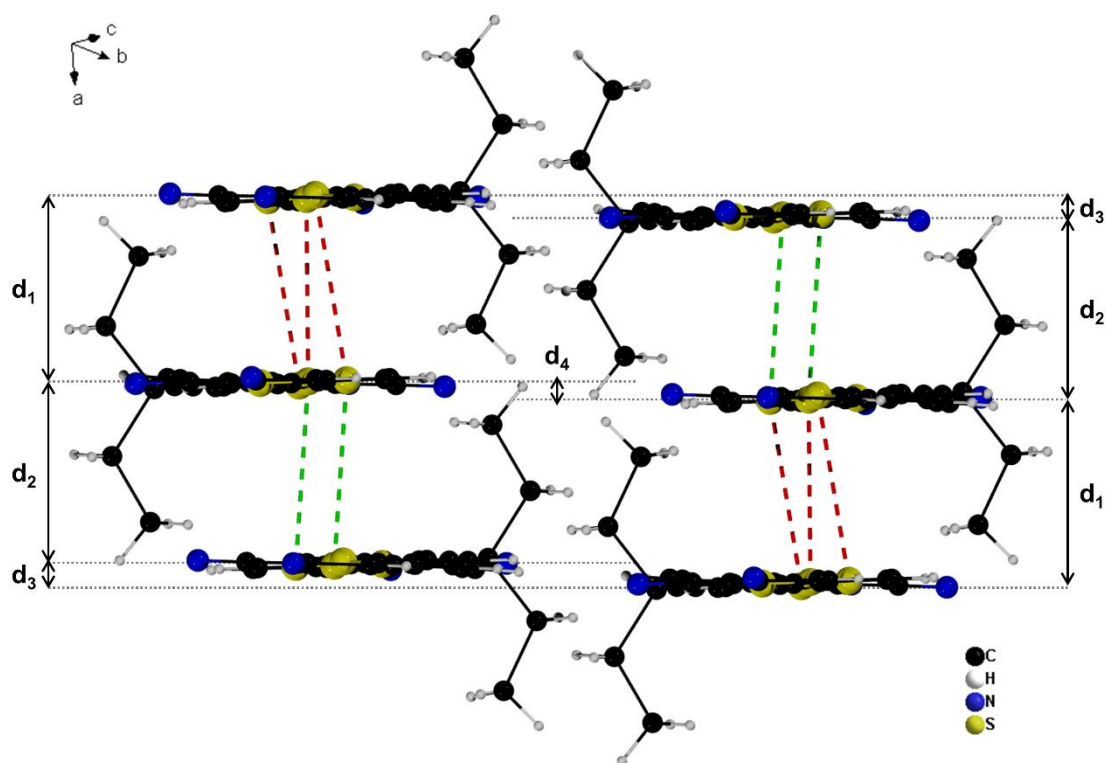


Figure 25 : Empilement de **4T-3** selon l'axe a (Les molécules de chloroforme ont été supprimées pour plus de clarté). Distances intermoléculaires moyennes : $d_1 = 3,577 \text{ \AA}$, $d_2 = 3,541 \text{ \AA}$. Distances soufre-soufre au sein d'une colonne (tirets rouges et verts) inférieures à la somme des rayons de van der Waals de l'atome de soufre ($3,70 \text{ \AA}$). Décalage de coplanarité entre deux molécules voisines : $d_3 = 0,531 \text{ \AA}$, $d_4 = 0,496 \text{ \AA}$.

La vue selon le plan bc montre le chevauchement de deux molécules dans une colonne (Figure 26). Deux molécules consécutives sont légèrement décalées à la fois le long de l'axe

principal de la molécule et aussi perpendiculairement à celui-ci. Ainsi la superposition des unités CPDT n'est pas parfaite malgré les distances intermoléculaires courtes mentionnées plus tôt. L'organisation tête-bêche des molécules est de nouveau apparente. L'existence d'interactions π - π est une fois encore mise en évidence par les faibles distances C-C enregistrées entre le thiophène terminal d'une molécule et le groupement DCV d'une autre qu'il recouvre ($d_{C4-C23'} = 3,759(6)$ Å, $d_{C4-C22'} = 3,590(6)$ Å et $d_{C3-C22'} = 3,590(7)$ Å).

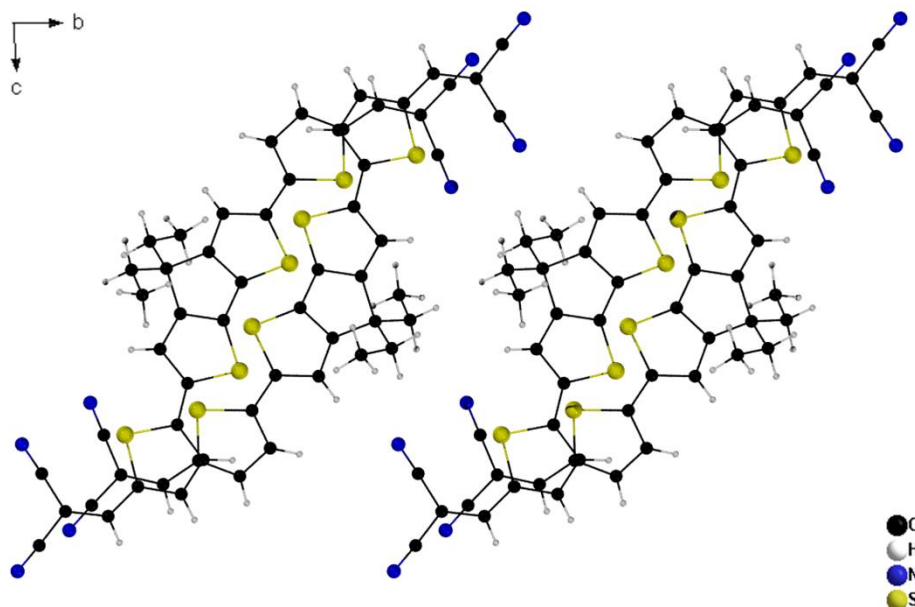


Figure 26 : Recouvrement des molécules **4T-3** dans le plan *bc*.

Des liaisons hydrogène existent au sein du cristal (Figure 27) entre les atomes d'azote des fonctions nitriles et les atomes d'hydrogène vinyliques des DCV ($d_{N3-H18} = 2,732(7)$ Å et $d_{N2-H22} = 2,398(6)$ Å) ou les atomes d'hydrogène des CPDT ($d_{N1-H12} = 2,480(6)$ Å). Pour rappel, les rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'azote sont de 1,20 Å et 1,54 Å respectivement. De telles interactions assurent la cohésion entre colonnes au sein du cristal comme décrit pour le composé non ponté **4T-1**.^{132b}

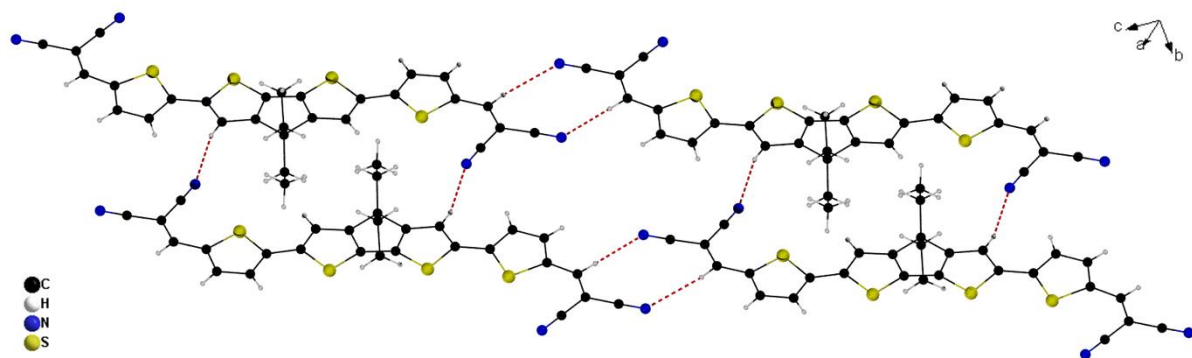


Figure 27 : Liaisons hydrogène (tirets rouges) entre molécules **4T-3**.

C. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Les propriétés optiques des molécules **4T-1** à **4T-4** en solution dans le dichlorométhane ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible et de fluorescence. On observe une large bande

d'absorption pour chacun des quatre composés attribuée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ (Figure 28). Un léger épaulement est présent aux alentours de 560 nm pour **4T-3**. Les composés **4T-2** et **4T-4**, en raison de la présence de motifs étendus et rigides en périphérie, présentent deux bandes d'absorption supplémentaires à plus forte énergie. Cette rigidification latérale par le pont ortho-phénylène induit également un déplacement bathochrome de la transition de faible énergie de 76 nm (**4T-1** vers **4T-2**) et 125 nm (**4T-3** vers **4T-4**). Ainsi, les deux systèmes **4T-2** et **4T-4** absorbent sur une gamme de longueurs d'onde. Le pontage covalent central provoque lui aussi un décalage bathochrome de cette transition de 79 nm (**4T-1** vers **4T-3**) et 128 nm (**4T-2** vers **4T-4**). Les deux autres transitions sont moins touchées puisqu'elles subissent des décalages de seulement 16 et 34 nm de **4T-2** à **4T-4**. De plus, la présence de l'espaceur CPDT octroie à **4T-3** un coefficient d'extinction molaire plus élevé pour cette bande par rapport au composé de référence **4T-1**. Cette valeur n'a pas pu être mesurée pour **4T-2** et **4T-4** en raison de leur quasi insolubilité.

Ces observations indiquent que la rigidification, qu'elle soit centrale ou latérale, conduit à une meilleure délocalisation électronique le long du système conjugué. Celle-ci se traduit par une diminution du gap HOMO-LUMO.

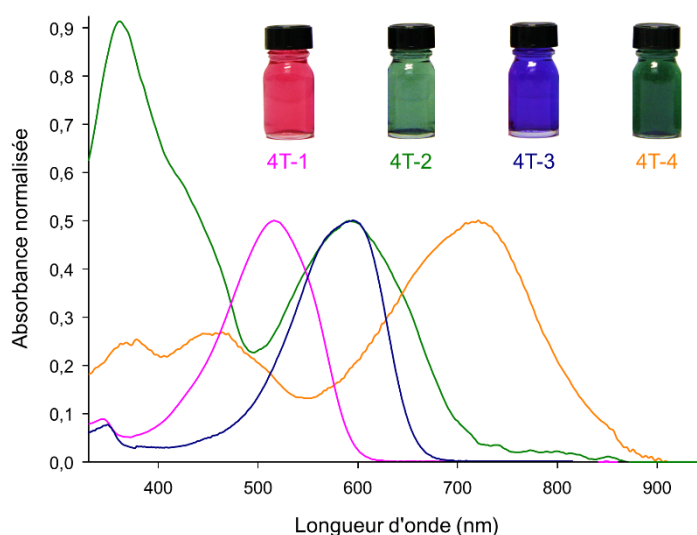


Figure 28 : Spectres UV-visible de **4T-1** (rose), **4T-2** (vert), **4T-3** (bleu) et **4T-4** (orange) dans CH_2Cl_2 après filtration sur Téflon $0,45\ \mu\text{m}$ (en haut).

Les composés à terminaisons rigides et étendues **4T-2** et **4T-4**, contrairement à **4T-1** et **4T-3** à terminaisons dicyanovinyle, ne fluorescent pas. Les spectres d'émission de **4T-1** et **4T-3** présentent une bande d'émission centrée à 611 et 666 nm et un rendement quantique de fluorescence de 0,34 et 0,22, respectivement. De plus, le déplacement de Stokes plus faible du composé **4T-3** peut s'expliquer par sa structure présentant moins de désordre rotationnel par rapport à **4T-1** (Figure 29).

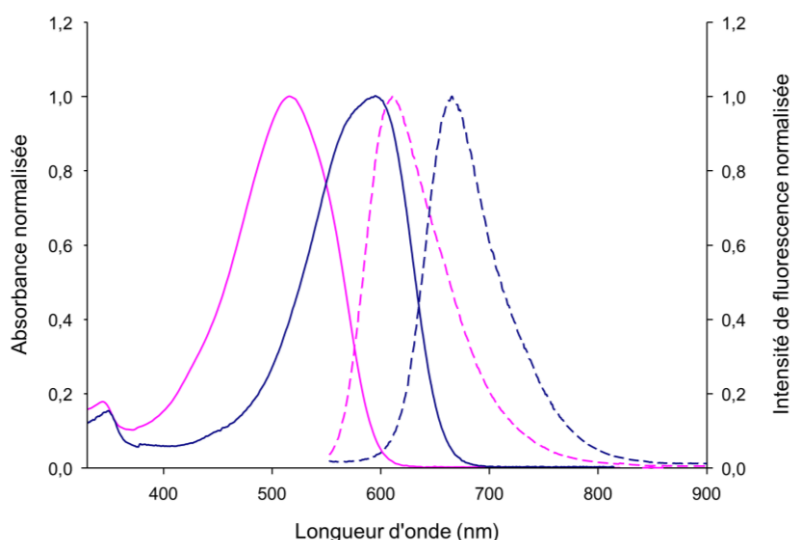


Figure 29 : Spectres UV-visible (trait plein) et d'émission (tirets) de **4T-1** (rose) et **4T-3** (bleu) dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$).

Les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire et les rendements quantiques de fluorescence sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés optiques des composés **4T-1** à **4T-4** en solution dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{ém}}^{\text{a}}$ (nm)	$\phi_{\text{f}}^{\text{b}}$	Déplacement de Stokes ^a (cm^{-1})
4T-1	516	66 000	611	0,34	3010
4T-2	592				
	430 ^c	-	-	-	-
	362				
4T-3	595	80 000	666	0,22	1800
4T-4	720				
	464	-	-	-	-
	378				

^a $\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$. ^b Standard cresyl violet dans l'éthanol : $\phi_{\text{f}} = 0,50$. ^c Epaulement.

D. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques de **4T-1** ont déjà été étudiées par voltampérométrie impulsionnelle différentielle.^{132b} Cependant, pour une meilleure comparaison des résultats, **4T-1** et **4T-3** ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. Les données sont regroupées dans le Tableau 2. Encore une fois, pour **4T-2** et **4T-4**, pratiquement insolubles, une telle analyse n'a pu être menée avec les moyens du laboratoire. Des essais de mesures après dépôt d'une couche par sublimation sous vide de ces molécules sur un substrat d'ITO ou la surface de l'électrode de travail en platine se sont révélés infructueux.

Chapitre 2 : α,ω -Bis(dicyanovinyl)quaterthiophènes

Tableau 2 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc} (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^1 (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^2 (V vs Fc^+/Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
4T-1	-1,42*	0,87*	-	-5,83	-3,97	1,86
4T-3	-1,33*	0,64	1,21*	-5,59	-3,92	1,67

* Processus irréversible. ^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 5,1)$ ^{132b}

Le voltampérogramme de **4T-3** (Figure 30) présente une première vague d'oxydation réversible à un électron à $E_{\text{pa}} = 0,64$ V vs Fc^+/Fc associée à la formation d'un radical cation stable suivie d'une seconde vague d'oxydation, irréversible, à $E_{\text{pa}} = 1,21$ V vs Fc^+/Fc . Une vague de réduction irréversible est aussi présente à $E_{\text{pc}} = -1,33$ V vs Fc^+/Fc . Le premier pic d'oxydation de **4T-3** est 0,23 V plus négatif que celui de **4T-1** tandis que son potentiel de réduction apparaît décalé d'environ 0,1 V vers les potentiels positifs.

L'étude des niveaux HOMO et LUMO déterminés à partir des seuils d'oxydation et de réduction montre que la rigidification centrale du quaterthiophène de référence provoque une réduction du gap HOMO-LUMO principalement dû à une élévation de la HOMO résultant du meilleur recouvrement des orbitales p_z . La faible élévation de la LUMO peut s'expliquer par la présence des chaînes aliphatiques sur le pont méthylène, leur effet inductif +I diminuant l'affinité électronique de la molécule.

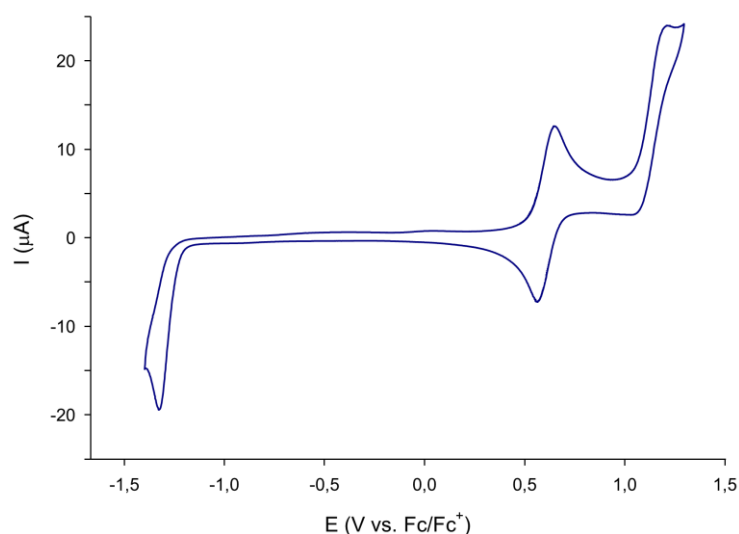


Figure 30 : Voltampérométrie cyclique de **4T-3** à 1 mM dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

E. Analyses thermiques

Les températures de fusion et de décomposition ont été déterminées respectivement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote avec une rampe de 5°C/min (Figure 31). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Températures de fusion et de décomposition des composés **4T-1** à **4T-4**.

Composé	T _f (°C) ^a	T _d (°C) ^b
4T-1	309	389
4T-2	490 (déc.)	465
4T-3	303	368
4T-4	451 (déc.)	432

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

Les quatre molécules présentent toutes une grande stabilité thermique avec des températures de décomposition supérieures à 350°C. Aucune fusion n'est observée pour les quaterthiophènes **4T-2** et **4T-4** rigidifiés au niveau de l'accepteur par le pont *ortho*-phénylène. De plus, ce pontage semble améliorer la stabilité thermique des composés d'environ 70°C tandis que l'espaceur CPDT produit l'effet opposé avec des températures de décomposition 20 à 30°C plus basses que celles de leurs homologues à espaceur bithiophène.

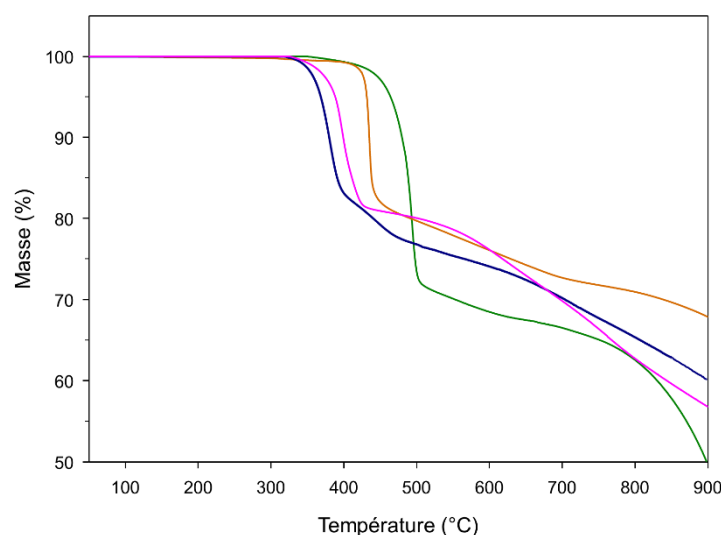


Figure 31 : Courbes ATG des composés **4T-1** (rose), **4T-2** (vert), **4T-3** (bleu) et **4T-4** (orange) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

F. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôlée en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont été préparés sur des substrats de verre par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). L'analyse des matériaux déposés puis redissous, par spectrométrie de masse MALDI-TOF et par spectroscopie UV-visible, ne montre aucun signe de décomposition durant le processus. Cette vérification sera effectuée pour chaque nouvelle molécule sublimée dans la suite. Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les données sont rassemblées dans le Tableau 4.

Chapitre 2 : α,ω -Bis(dicyanovinyl)quaterthiophènes

Tableau 4 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gaps optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	Absorbance (cm^{-1})	E_g (eV) ^a
4T-1	516	552	159 000	1,82
4T-2	592	656	46 000	1,51
	362	383	52 000	
4T-3	595	609	183 000	1,68
4T-4	720	788	119 000	1,38
	464	446	68 000	
	378	409	70 000	

^a E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde déterminée par la méthode des tangentes au seuil d'absorption à faible énergie.

La Figure 32 montre les spectres UV-visible des films des quaterthiophènes **4T-1** à **4T-4**. Un décalage bathochrome des maxima d'absorption par rapport aux analyses en solution est observé. Les gaps optiques des matériaux vont de 1,82 eV à 1,38 eV à mesure que la molécule gagne en rigidité en accord avec les données optiques en solution et les données électrochimiques recueillies pour **4T-1** et **4T-3**.

Les spectres optiques à l'état solide et l'épaisseur des films permettent de remonter aux absorbances en cm^{-1} des matériaux qui peuvent être comparées. La rigidification latérale par le pont *ortho*-phénylène induit une diminution importante de l'absorbance de la bande de transition $\pi-\pi^*$ principale de $113\,000\text{ cm}^{-1}$ (**4T-1** à **4T-2**) tandis que le pontage covalent central provoque son élévation de $24\,000\text{ cm}^{-1}$ (**4T-1** à **4T-3**). Ainsi, la bande d'absorption de **4T-3** la plus intense est quatre fois supérieure à celle de **4T-2**. Ces effets cumulés donnent pour la bande principale de **4T-4** une absorbance intermédiaire de $119\,000\text{ cm}^{-1}$.

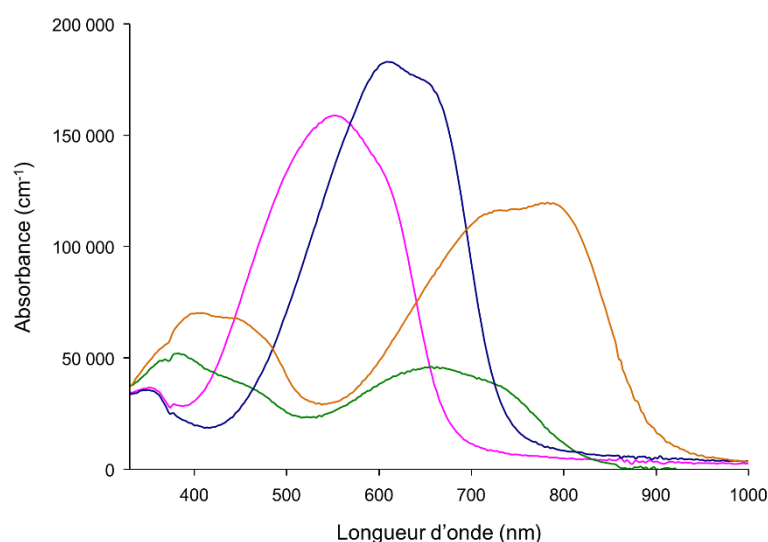


Figure 32 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre de **4T-1** (rose), **4T-2** (vert), **4T-3** (bleu) et **4T-4** (orange) représentant l'absorbance divisée par l'épaisseur en cm en fonction de la longueur d'onde.

Ces films de 15 nm ainsi que d'autres d'une épaisseur de 80 nm ont été analysés par diffraction des rayons X. Dans les deux cas, l'absence de pics de diffraction pour des valeurs de 2θ comprises entre $3,5^\circ$ et 40° suggère leur très faible caractère cristallin.

G. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

En raison de leurs propriétés d'absorption, de leur faible gap HOMO-LUMO et de leur solubilité très limitée accompagnée d'une bonne stabilité thermique, les quatre quaterthiophènes synthétisés **4T-1** à **4T-4** ont été incorporés en tant que donneur dans des cellules solaires de type bicouche préparées par sublimation sous vide. Ces dispositifs simples présentent une interface donneur/accepteur bien définie et permettent la comparaison des propriétés photovoltaïques des molécules en s'affranchissant des effets provenant de la morphologie des BHJ.

Des cellules d'une surface de 27 mm² ont été fabriquées par évaporation successives de 15 nm de quaterthiophène, 20 nm de C₆₀ et 150 nm d'aluminium sur des substrats d'ITO préalablement recouverts d'une couche de 40 nm de PEDOT:PSS. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs placés sous illumination (80 mW.cm⁻²) sont listés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclaircissement de 80 mW.cm⁻².

Composé ^a	V _{oc} (V) ^b	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
4T-1	0,86	1,50	0,24	0,41	22
	0,88	1,74	0,25	0,51	
	(0,03)	(0,19)	(0,01)	(0,06)	
4T-2	0,50	1,51	0,36	0,32	21
	0,63	1,69	0,33	0,42	
	(0,12)	(0,14)	(0,04)	(0,07)	
4T-3	0,94	4,88	0,41	2,34	37
	0,97	5,07	0,45	2,82	
	(0,02)	(0,36)	(0,02)	(0,18)	
4T-4	0,68	2,21	0,30	0,54	26
	0,71	2,35	0,31	0,61	
	(0,02)	(0,08)	(0,01)	(0,02)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = 1,35 × 0,2 = 0,27 cm². ^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses.

Avec le quaterthiophène non ponté de référence **4T-1**, un rendement PV moyen de 0,41% est obtenu avec une V_{oc} de 0,86 V, une J_{sc} de 1,50 mA/cm² et un FF particulièrement bas de 0,24. Le passage au composé **4T-2** ne modifie pas la J_{sc}, améliore le FF à 0,36 mais entraîne une forte diminution de la V_{oc} à 0,50 pour un rendement PV moyen de 0,32%. En comparant **4T-1** à **4T-3**, la V_{oc} de ce dernier est légèrement améliorée à 0,94 V tandis que la J_{sc} est multipliée par trois. Le facteur de forme est aussi bien meilleur pour un rendement PV moyen de 2,34%. Enfin, les caractéristiques des cellules incorporant **4T-4** sont intermédiaires et semblent combiner les effets positifs et négatifs des deux types de pontage pour un rendement PV moyen de 0,54%, proche de celui de la référence **4T-1**.

Il est à noter que des traitements thermiques appliqués aux cellules n'ont occasionné aucun effet, sinon une diminution des performances principalement dû à une détérioration du facteur de forme et probablement des interfaces organique/organique et organique/inorganique.

La Figure 33 montre les courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches pour **4T-1** et **4T-3** ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). Le spectre EQE de **4T-1** révèle des maxima peu intenses autour de 360 nm correspondant à la contribution du C_{60} au photocourant suivis d'une large bande de 450 à 700 nm avec un maximum de 8% assimilé à l'absorption du donneur. Le spectre EQE de la cellule basée sur le composé ponté **4T-3** montre une photoréponse bien plus importante avec un premier maximum de 35% à environ 360 nm dû au C_{60} et un second maximum de 38% à environ 660 nm. L'élargissement important de cette bande jusqu'à des longueurs d'onde de 750 nm est en accord avec le gap réduit de **4T-3**.

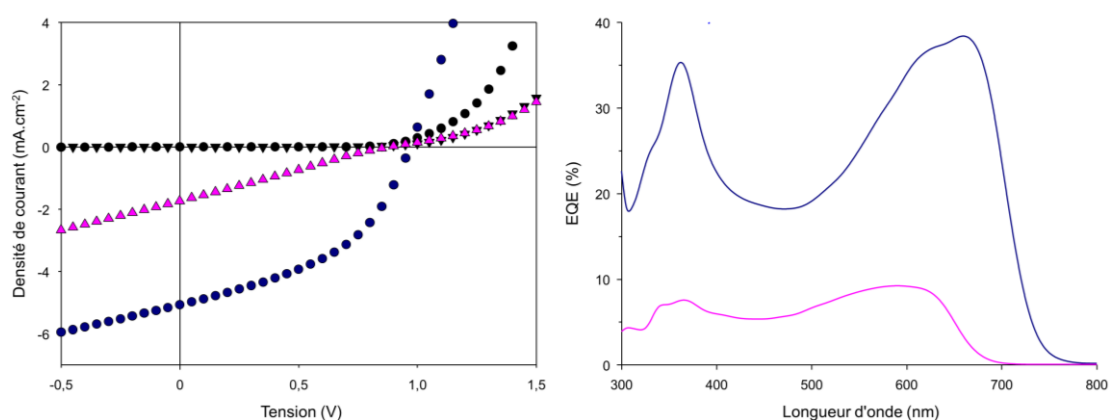


Figure 33 : A gauche, courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/**4T-1** (triangles) ou **4T-3** (cercles) (15 nm)/ C_{60} (20 nm)/Al (150 nm) dans le noir (en noir) et sous illumination (80 mW.cm⁻²) (en couleur). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **4T-1** (en rose) et **4T-3** (en bleu).

Les spectres UV-visible et EQE montrent que la différence de J_{sc} entre **4T-1** et **4T-3** est principalement liée à l'absorbance supérieure de ce dernier, mais certainement aussi à un processus de diffusion-dissociation des excitons puis transport des charges plus efficace. Le très faible FF enregistré pour **4T-1** peut être attribué à un mauvais transport des charges au sein de la couche active mais aussi à une collecte des charges limitante à l'interface donneur/anode due à une barrière d'extraction plus large corrélée à la HOMO plus basse de **4T-1**.¹⁸² En se référant au niveau HOMO plus élevé de **4T-3** (Tableau 2), une diminution de la V_{oc} était attendue.¹⁸³ Cependant, une amélioration simultanée de la V_{oc} et du FF est constatée. Un tel phénomène a déjà été observé suite à la rigidification covalente du donneur et attribué à la modification des dipôles interfaciaux de la couche du matériau donneur.¹⁸⁴

¹⁸² A. Guerrero, S. Loser, G. Garcia-Belmonte, C. J. Bruns, J. Smith, H. Miyauchi, S. I. Stupp, J. Bisquert, T. J. Marks, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, *15*, 16456-16462.

¹⁸³ C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv Funct Mater*, **2001**, *11*, 374-380.

¹⁸⁴ D. Demeter, V. Jeux, P. Leriche, P. Blanchard, Y. Olivier, J. Cornil, R. Po, J. Roncali, *Adv Funct Mater*, **2013**, *23*, 4854-4861.

La mobilité des trous (μ_h) de **4T-3** a pu être estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) sur des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au. La valeur obtenue en appliquant l'équation de Mott-Gurney (voir Partie expérimentale page 178), $\mu_h = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, est comparable à celle de nombreux donneurs moléculaires.¹⁸⁵ Dans ces mêmes conditions, la mobilité des trous pour **4T-1** est de $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En résumé, l'amélioration concomitante des trois facteurs Voc, Jsc et FF et donc des performances en OPV est sans doute imputable à une meilleure évacuation des charges photogénérées (*vide infra*). De plus, ce résultat montre que l'introduction des chaînes éthyles augmente la solubilité du quaterthiophène sans pour autant entraver le transport de charges en accord avec les analyses cristallographiques détaillées plus haut.

Compte tenu des performances obtenues avec le composé **4T-3**, d'autres cellules ont été réalisées avec ce produit. Des couches de donneur plus fines (10 nm) et plus épaisses (20 nm) ont été déposées. Des cellules de type Schottky, sans C₆₀, ont ensuite été fabriquées dans le but d'étudier les performances de **4T-3** au sein de cellules solaires organiques à matériau unique (SMOSC, *Single Material Organic Solar Cell*). Enfin, une collaboration avec l'équipe de B. Geffroy du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'école polytechnique a permis la mise au point de cellules plus complexes de type HHJ. Ces cellules ont été préparées par co-évaporation de **4T-3** et de C₆₀ suivant un gradient de concentration et en insérant à l'anode une couche d'un transporteur de trou, le 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]biphenyl (α -NPB) et une couche de LiF à la cathode (Figure 34). Ces cellules ont été optimisées en variant l'épaisseur de l' α -NPB, en ajoutant une couche de **4T-3** pur avant la couche co-évaporée et en jouant sur le gradient de concentration lors de la co-évaporation tout en maintenant un ratio **4T-3**/C₆₀ de 40:60. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs placés sous illumination sont listés dans le Tableau 6.

¹⁸⁵ Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem Soc Rev*, **2012**, *41*, 4245-4272.

Tableau 6 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairement.

Composé	Épaisseur du donneur (nm)	V_{oc} (V) ^d	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
4T-3	10 ^a	0,83	3,75	0,43	1,66	18
		<i>0,85</i>	<i>4,00</i>	<i>0,44</i>	<i>1,89</i>	
		(0,03)	(0,18)	(0,02)	(0,11)	
4T-3	15 ^a	0,94	4,88	0,41	2,34	37
		<i>0,97</i>	<i>5,07</i>	<i>0,45</i>	<i>2,82</i>	
		(0,02)	(0,36)	(0,02)	(0,18)	
4T-3	20 ^a	0,94	3,55	0,36	1,50	25
		<i>0,95</i>	<i>4,19</i>	<i>0,39</i>	<i>1,92</i>	
		(0,02)	(0,38)	(0,02)	(0,20)	
4T-3 (Schottky)	15 ^b	0,81	0,88	0,27	0,22	4
		<i>0,85</i>	<i>0,86</i>	<i>0,27</i>	<i>0,23</i>	
		(0,03)	(0,03)	(0,01)	(0,01)	
4T-3 (HHJ)	5 ^c	0,90	8,59	0,52	4,03	3
		<i>0,89</i>	<i>9,12</i>	<i>0,53</i>	<i>4,33</i>	
		(0,03)	(0,47)	(0,04)	(0,28)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**4T-3**/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface 0,27 cm². ^b Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**4T-3**/Al (150 nm), surface 0,27 cm². ^c Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ α -NPB (15 nm)/**4T-3** (5 nm)/**4T-3**:C₆₀ (30 nm)/C₆₀ (30 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm), surface 0,28 cm². ^d Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses.

Pour les cellules de type PHJ, les meilleures caractéristiques sont obtenues avec une épaisseur de donneur de 15 nm. Cette valeur représenterait un bon compromis entre l'absorption, la diffusion des excitons et la collecte des charges.¹⁸⁶ Pour cette épaisseur, la cellule la plus performante atteint un rendement PV de 2,82%.

Les cellules de types Schottky présentent des performances très intéressantes compte tenu de la taille et de l'architecture de la molécule **4T-3**. En effet, la plupart des matériaux incorporés au sein de SMOSC sont construits en reliant par une chaîne aliphatique un donneur avec un accepteur comme le C₆₀ ou le PDI formant ainsi une molécule unique ou un monomère qui est alors polymérisé pour des rendements atteignant 1,7%.¹⁸⁷

Enfin, les cellules de type HHJ donnant les meilleurs résultats sont préparées selon l'architecture suivante : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ α -NPB (15 nm)/**4T-3** (5 nm)/**4T-3**:C₆₀ (55:45 à 30:70) (30 nm)/C₆₀ (30 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm) (Figure 34). Les courbes J(V) de ces dispositifs

¹⁸⁶ S. M. Menke, R. J. Holmes, *Energ Environ Sci*, **2014**, 7, 499-512.

¹⁸⁷ J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 147-160.

donnent un rendement PV maximum de 4,33%. Le spectre EQE correspondant montre une photoréponse plafonnant à 52% entre 570 et 640 nm (Figure 34).¹⁸⁸

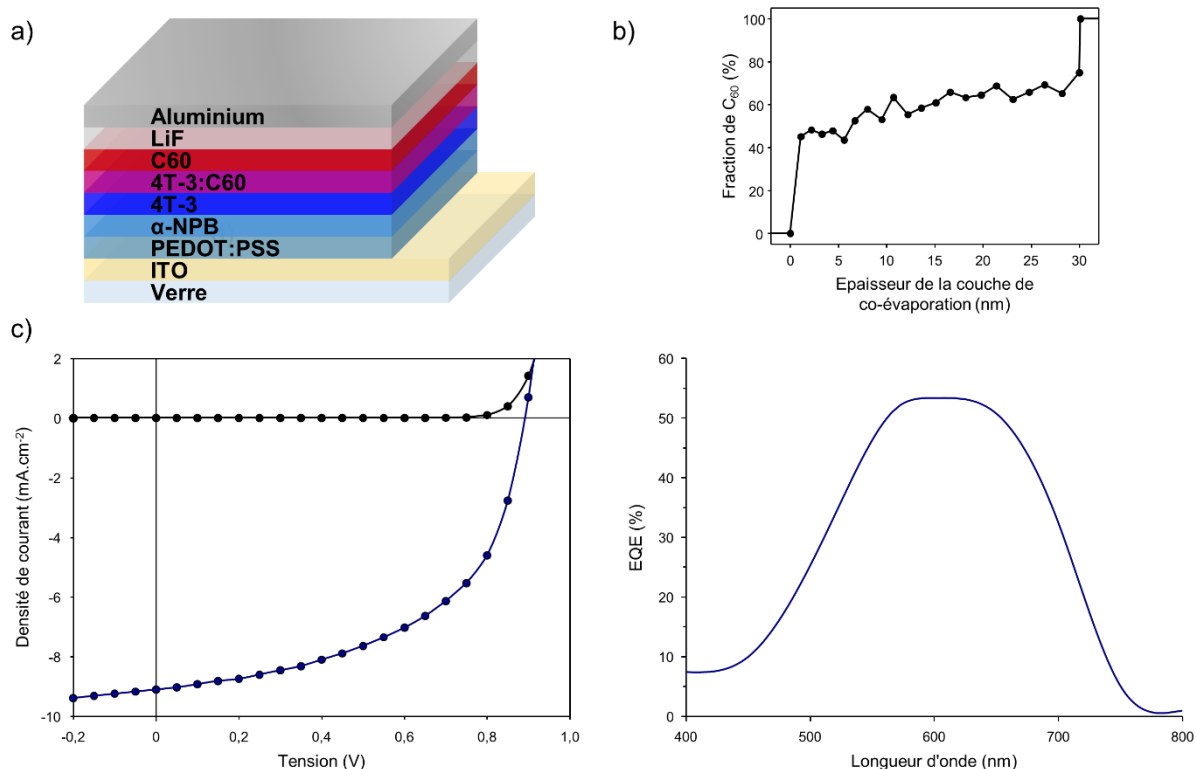


Figure 34 : a) Architecture des cellules de type HHJ réalisées avec **4T-3**. b) Profil de concentration du C₆₀ au sein de la couche co-évaporée. c) Courbes J(V) du meilleur dispositif HHJ dans le noir (en noir) et sous illumination (100 mW.cm⁻²) (en bleu). d) Efficacité quantique externe de la cellule sous irradiation monochromatique.

Une étude préliminaire du vieillissement des cellules de type PHJ constituées du quaterthiophène **4T-3** a été menée (Figure 35). Quatre cellules ont été évaluées le jour même de leur fabrication, puis après 10, 100 et 150 jours passés dans la boîte à gants, sous argon, mais exposées à la lumière du jour. On constate après 10 jours une diminution de la J_{sc} de 8% et du FF de 14% pour un rendement PV moyen 16% plus faible. Cependant, ces paramètres restent stables au cours des 140 jours suivants avec un rendement moyen passant de 2,17 à 2,08%.

¹⁸⁸ F. Baert, C. Cabanetos, A. Leliege, E. Kirchner, O. Segut, O. Aleveque, M. Allain, G. Seo, S. Jung, D. Tondelier, B. Geffroy, J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *J Mater Chem C*, **2015**, 3, 390-398.

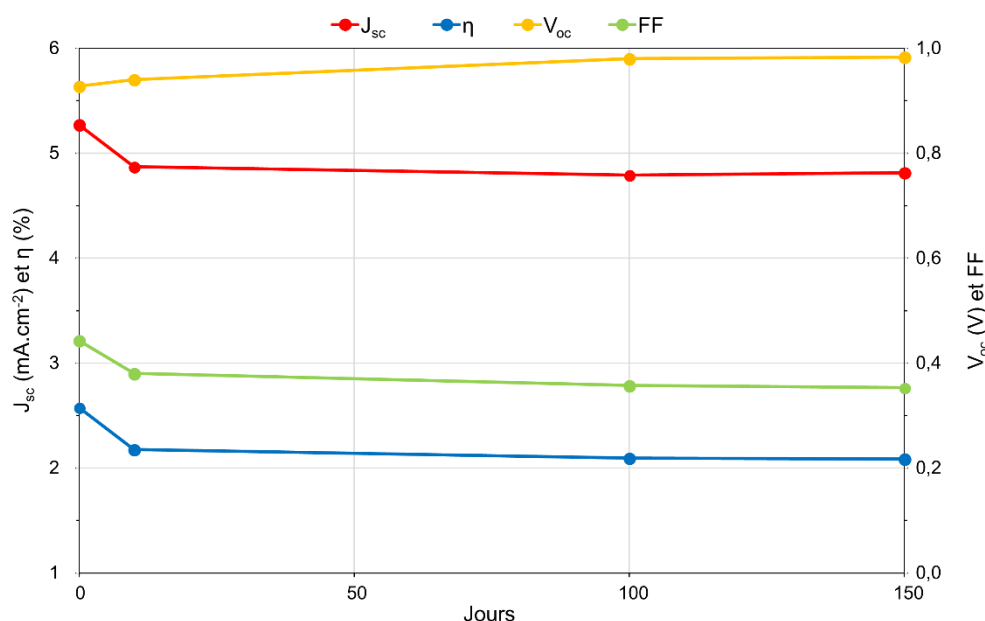


Figure 35 : Caractéristiques moyennes de quatre cellules de type PHJ mesurées sous illumination (80 mW.cm^{-2}) après 0, 10, 100 et 150 jours passés à la lumière du jour sous atmosphère d'argon. Architecture : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**4T-3** (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm)

H. Conclusion

Quatre α,ω -bis(dicyanovinyl)oligothiophènes ont été synthétisés suivant deux stratégies de rigidification. Le pontage des dicyanovinyles terminaux par le groupement ortho-phénylène ne semble pas être une stratégie intéressante dans le cas des DCV4T. Cela induit une forte diminution de la solubilité et de moins bonnes propriétés optiques conduisant à des performances médiocres en OPV. On peut supposer que ces deux motifs latéraux sont trop fortement électro-attracteurs. En effet, le caractère électro-attracteur du motif thiophène-dicyanovinyle peut être exacerbé par pontage *via* l'unité ortho-phénylène comme observé en série *push-pull* (**DA-1** et **DA-2**).¹⁷³ Les composés **4T-2** et **4T-4** représentent alors de mauvais matériaux donneurs vis-à-vis du C₆₀.

L'ajout d'un pont méthylène portant deux chaînes éthyles au niveau du bithiophène central permet quant à lui d'augmenter la solubilité facilitant ainsi la purification, d'améliorer les propriétés optiques et électroniques. Ainsi, de très bonnes performances ont pu être atteintes avec le composé **4T-3** incorporé dans des cellules bicouches stables et des cellules HHJ présentant un rendement PV de 4,3%, valeur la plus élevée à ce jour pour un dérivé de quaterthiophène. Il possède les meilleures propriétés d'absorption de cette série, une bonne mobilité des trous et un gap réduit avec une élévation de la HOMO de 0,16 eV par rapport au composé de référence **4T-1**.

III. Série B

Le quaterthiophène **4T-3** a conduit à des performances photovoltaïques remarquables démontrant ainsi l'intérêt du bloc CPDT pour la rigidification de petits oligothiophènes utilisés comme matériau donneur en OPV. Nous avons donc choisi de préparer deux nouveaux composés. Le premier, **4T-5**, est un analogue de **4T-3** pour lequel les unités thiophènes latérales sont remplacées par des furanes, connus pour leur caractère aromatique moins marqué (énergie de résonance empirique de 80 KJ.mol⁻¹ pour le furane contre 120 KJ.mol⁻¹ pour le thiophène)¹⁸⁹ qui devrait *a priori* favoriser la conjugaison. Le second, **4T-6**, est un DCV4T constitué de deux blocs diéthyl-CPDT **9**. Les propriétés de ces deux nouvelles molécules seront comparées à celles du composé **4T-3**, utilisé comme référence dans cette partie.

A. Synthèse

Les deux stratégies de synthèse impliquent désormais le passage par les dialdéhydes plus aisément purifiables avant les condensations de Knoevenagel finales.

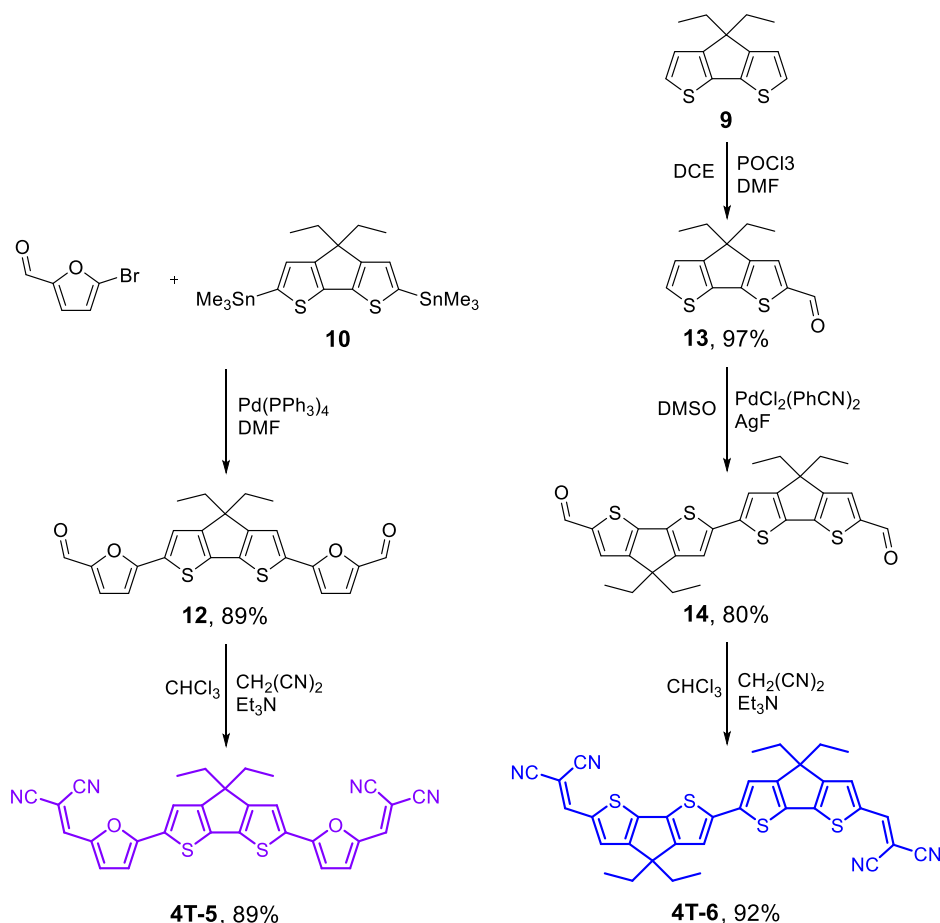


Schéma 6 : Structure et synthèse des composés **4T-5** et **4T-6**.

¹⁸⁹ T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, Five-Membered Heterocycles: Sections 5.1–5.6. in *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2004**; pp 52–121.

La synthèse du composé **4T-5** comportant des motifs furane reprend la stratégie employée pour **4T-3** (Schéma 4, voie B). Après un couplage de Stille entre le dérivé distannique **10** et un léger excès de 5-bromofurane-2-carbaldéhyde commercial, le dialdéhyde **12** est obtenu puis soumis à une double condensation de Knoevenagel pour conduire à **4T-5** (Schéma 6).

La synthèse de **4T-6** s'est, elle, construite autour des travaux de A. Mori *et coll.* qui ont mis au point une méthode permettant la dimérisation de cycles aromatiques désactivés et plus particulièrement du thiophène-2-carbaldéhyde en présence de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ et AgF dans le DMSO.¹⁹⁰ Après la synthèse du monoaldéhyde **13** par formylation de Vilsmeier-Haack à partir du CPDT **9**, cette méthodologie conduit au dialdéhyde **14**. Une double condensation de Knoevenagel amène au produit **4T-6** (Schéma 6).

Les deux produits **4T-5** et **4T-6** sont finalement obtenus avec de bons rendements globaux de 33% et 31% respectivement.

B. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Les propriétés optiques des molécules ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible et de fluorescence en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire et les rendements quantiques de fluorescence sont rassemblés dans le Tableau 7 où les données concernant **4T-3** sont rappelées.

Tableau 7 : Propriétés optiques des composés **4T-3**, **4T-5** et **4T-6** en solution dans le dichlorométhane.

Composés	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{ém}}^{\text{a}}$ (nm)	$\phi_{\text{f}}^{\text{b}}$	Déplacement de Stokes ^a (cm^{-1})
4T-3	595	80 000	666	0,22	1800
4T-5	591	89 000	647	0,47	1500
4T-6	583	94 000	666	0,24	1400
	609	93 000			

^a $\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$. ^b Standard cresyl violet dans l'éthanol : $\phi_{\text{f}} = 0,50$.

La Figure 36 montre les spectres d'absorption UV-visible des composés **4T-3**, **4T-5** et **4T-6** en solution ainsi que les spectres d'émission de **4T-5** et **4T-6**. On observe une large bande d'absorption pour chacun des trois composés attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ avec une légère augmentation du coefficient d'extinction molaire de **4T-3** à **4T-5** puis à **4T-6**. Le passage des thiophènes latéraux aux furanes conduit à un très léger déplacement hypsochrome du spectre d'absorption de la molécule. Le léger épaulement constaté aux alentours de 560 nm pour **4T-3** est plus marqué pour le composé **4T-5** comportant des motifs furane tandis que **4T-6** présente deux maxima à 583 et 609 nm. Une telle exaltation de la structure vibronique est caractéristique de la rigidification.

Alors qu'une torsion pourrait apparaître en solution entre les deux blocs rigides CPDT du composé **4T-6** et ainsi limiter le recouvrement des orbitales p_z le long du squelette conjugué, il

¹⁹⁰ K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, *J Am Chem Soc*, **2004**, 126, 5074-5075.

semble que la présence de ces deux ponts covalents renforce bien la planéité pour une meilleure délocalisation des électrons et se traduise par une diminution du gap HOMO-LUMO.

Le rendement quantique de fluorescence est plus élevé pour **4T-5** que pour **4T-3**. Le furane est bien connu pour ses propriétés de fluorescence et un tel phénomène était attendu. La diminution du déplacement de Stokes qui l'accompagne traduit une plus grande proximité des géométries des états fondamentaux et excités de **4T-5**. Ainsi ce composé présente moins de désordre rotationnel en solution que son homologue **4T-3**.

Si le passage d'un pont covalent central à deux ponts covalents latéraux n'a pas d'influence sur le rendement quantique de fluorescence, le déplacement de Stokes est lui affecté et passe de 2200 cm^{-1} pour **4T-3** à 1400 cm^{-1} pour **4T-6**.

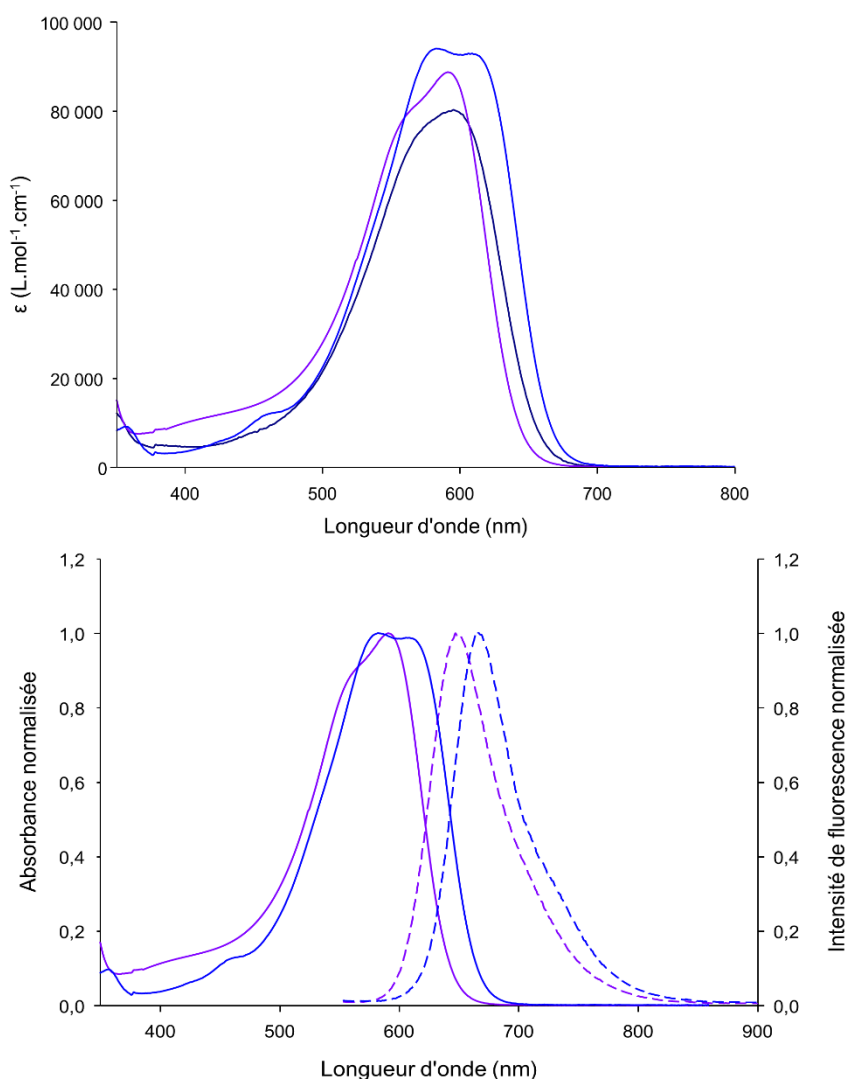


Figure 36 : Spectres UV-visible de **4T-3** (bleu foncé), **4T-5** (violet) et **4T-6** (bleu clair) dans CH_2Cl_2 après filtration sur Téflon $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (en haut) et spectres UV-visible (trait plein) et d'émission (tirets) de **4T-5** et **4T-6** dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 540\text{ nm}$) (en bas)

C. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques de **4T-5** et **4T-6** ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de

tétrabutylammonium pour être comparées aux données de **4T-3**. Les données sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (Fc^+/Fc).

Composés	E_{pc} (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^1 (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^2 (V vs Fc^+/Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
4T-3	-1,33*	0,64	1,21*	-5,59	-3,92	1,67
4T-5	-1,44*	0,58	-	-5,55	-3,87	1,68
4T-6	-1,40	0,61	-	-5,55	-3,84	1,71

* Processus irréversible. ^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{ox}^{onset} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{red}^{onset} + 5,1)$

Le voltampérogramme de **4T-5** (Figure 37) présente une vague d'oxydation réversible à un électron à $E_{pa} = 0,58$ V vs Fc^+/Fc associée à la formation d'un radical cation stable. Une vague de réduction irréversible est aussi présente à $E_{pc} = -1,44$ V vs Fc^+/Fc . Le potentiel d'oxydation de **4T-5** est déplacé de -0,06 V par rapport à celui de **4T-3** tout comme son potentiel de réduction de -0,1 V. Le voltampérogramme de **4T-6** présente lui aussi une vague d'oxydation réversible à un électron à $E_{pa} = 0,61$ V vs Fc^+/Fc associée à la formation d'un radical cation stable. En revanche, une vague de réduction réversible est cette fois-ci présente à $E_{pc} = -1,40$ V vs Fc^+/Fc . Le potentiel d'oxydation de **4T-6** est pratiquement au même niveau que celui de **4T-3** tandis que son potentiel de réduction subit un déplacement de -0,07 V.

Le remplacement des unités thiophène latérales par des unités furane, moins aromatiques et plus conjuguantes, provoque une déstabilisation à la fois de la HOMO et de la LUMO d'environ 0,05 eV et n'affecte finalement pas la largeur du gap de la molécule.

La présence de deux motifs CPDT à la place d'un seul induit une très légère augmentation du gap de la molécule avec une élévation sensible de la HOMO accompagnée d'une élévation plus marquée de la LUMO.

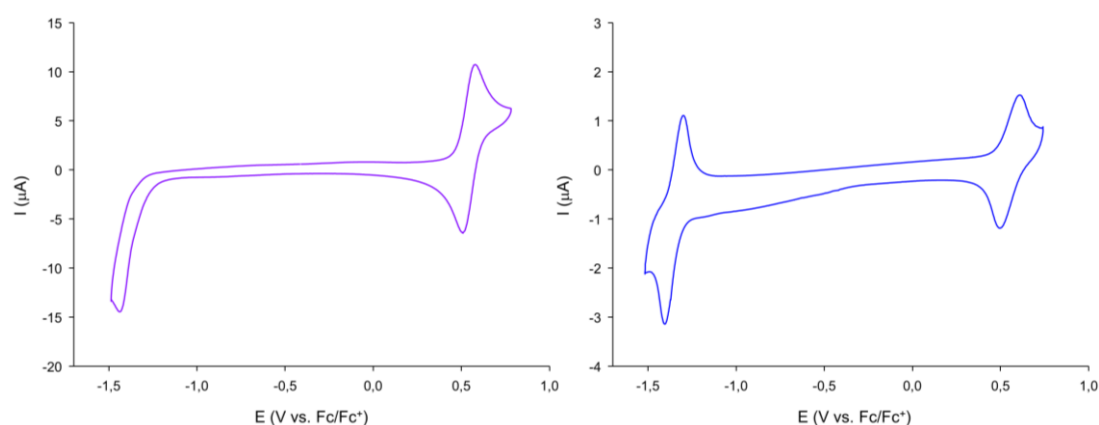


Figure 37 : Voltampérométrie cyclique de **4T-5** (à gauche) et **4T-6** (à droite) à saturation dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

D. Analyses thermiques

Les températures de fusion et de décomposition ont été analysées respectivement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sous

atmosphère d'azote avec une rampe de 5°C/min (Figure 38). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Températures de fusion et de décomposition des composés **4T-3**, **4T-5** et **4T-6**.

Composés	T _f (°C) ^a	T _d (°C) ^b
4T-3	303	368
4T-5	348	335
4T-6	375 (déc.)	383

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

4T-5 et **4T-6** présentent, comme **4T-3**, une grande stabilité thermique avec des températures de décomposition supérieures à 330°C. Aucune fusion n'est observée pour **4T-6**. On constate que les motifs furane diminuent la stabilité thermique de la molécule, celle-ci restant toutefois très bonne tandis que la molécule la plus rigide, **4T-6** possède la température de décomposition la plus haute.

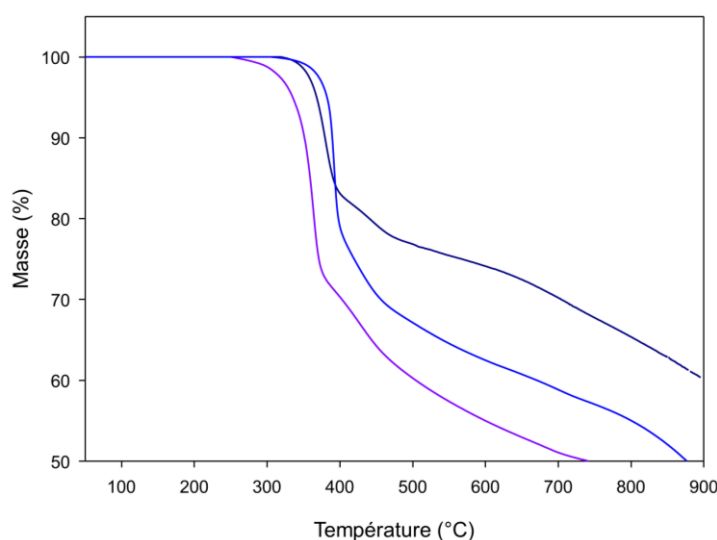


Figure 38 : Courbes ATG des composés **4T-3** (bleu foncé), **4T-5** (violet) et **4T-6** (bleu clair) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

E. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôlée en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont été préparés sur des substrats de verre par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les données sont rassemblées dans le Tableau 10.

Chapitre 2 : α,ω -Bis(dicyanovinyl)quaterthiophènes

Tableau 10 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gap optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	Absorbance (cm^{-1})	E_g (eV) ^a
4T-3	595	609	183 000	1,68
4T-5	591	645	196 000	1,75
		599	189 000	
4T-6	583	658	193 000	1,70
	609	612	201 000	

^a E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption déterminée par la méthode des tangentes.

La Figure 39 montre les spectres UV-visible des films des composés **4T-3**, **4T-5** et **4T-6**. Un décalage bathochrome des maxima d'absorption par rapport aux analyses en solution est observé. Les gaps optiques des matériaux sont proches et vont de 1,68 eV à 1,75 eV. Ainsi, **4T-5** possède le gap le plus grand de ces trois composés, contrairement à ce qui était observé à partir des données électrochimiques en solution.

On peut supposer de moins bonnes interactions intermoléculaires à l'état solide qui peuvent être dû à la taille réduite de l'atome d'oxygène ainsi qu'à sa polarisabilité plus faible que celle de l'atome de soufre. Alors que le bloc CPDT central avait induit une diminution significative du gap du matériau par rapport au composé **4T-1** de référence, le passage à deux blocs CPDT n'a qu'un impact limité sur le gap.

Les valeurs d'absorbance maximale vont de 183 000 cm^{-1} à 201 000 cm^{-1} pour les trois composées et suivent la même évolution que celles obtenues en solution (**4T-3** < **4T-5** < **4T-6**), indiquant une organisation similaire des molécules dans le film. Leur très faible caractère cristallin est une nouvelle fois suggéré par l'absence de pic sur les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X sur des films de 15 et 80 nm pour des valeurs de 2θ comprises entre 3,5° et 40°.

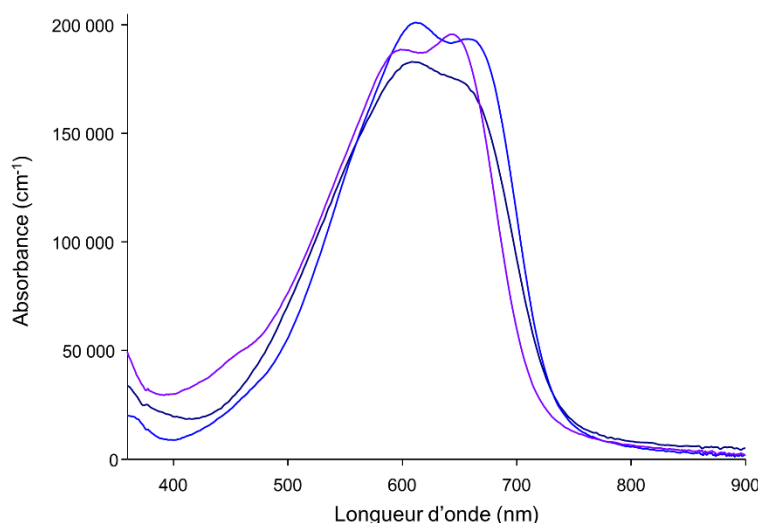


Figure 39 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre de **4T-3** (bleu foncé), **4T-5** (violet) et **4T-6** (bleu clair) représentant l'absorbance divisée par l'épaisseur en cm en fonction de la longueur d'onde.

F. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

Les propriétés thermiques, optiques et électroniques des dérivés **4T-5** et **4T-6** sont proches de celles de **4T-3**. Ces molécules ont donc été incorporées en tant que donneur dans des cellules solaires de type bicouche reprenant à identique l'architecture du dispositif PHJ le plus performant pour **4T-3**. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs placés sous illumination (80 mW.cm⁻²) sont listés dans le Tableau 11.

Les cellules pour lesquelles le composé bis-furane **4T-5** est utilisé comme donneur présentent un rendement PV moyen de 2,00% avec une V_{oc} de 0,89 V, une J_{sc} de 3,81 mA/cm² et un bon FF de 0,47. L'utilisation de **4T-6** conduit à des valeurs plus faibles pour un rendement PV moyen de 1,27%. Cependant, un recuit de la cellule à 160°C pendant 5 min provoque une amélioration des performances alors qu'aucun recuit ne s'est avéré bénéfique pour la série de composé **4T-1** à **4T-5**. Ce traitement thermique induit une augmentation des trois paramètres. La V_{oc} passe de 0,81 à 0,85 V, la J_{sc} de 3,11 à 3,47 mA.cm⁻² et le FF de 0,42 à 0,47 pour un rendement PV moyen de 1,74%. Finalement, le composé **4T-3** reste le plus performant avec notamment une densité de courant et une V_{oc} plus importantes bien que possédant le FF le plus faible.

Tableau 11 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 80 mW.cm⁻².

Composé ^a	V_{oc} (V) ^b	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
4T-3	0,94	4,88	0,41	2,34	37
	<i>0,97</i>	<i>5,07</i>	<i>0,45</i>	<i>2,82</i>	
	(0,02)	(0,36)	(0,02)	(0,18)	
4T-5	0,89	3,81	0,47	2,00	24
	<i>0,90</i>	<i>4,19</i>	<i>0,47</i>	<i>2,22</i>	
	(0,01)	(0,24)	(0,02)	(0,14)	
4T-6	0,78	3,11	0,42	1,27	16
	<i>0,81</i>	<i>3,78</i>	<i>0,43</i>	<i>1,64</i>	
	(0,03)	(0,30)	(0,02)	(0,17)	
4T-6^c	0,85	3,47	0,47	1,74	9
	<i>0,85</i>	<i>3,87</i>	<i>0,47</i>	<i>1,93</i>	
	(0,01)	(0,23)	(0,01)	(0,14)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = 1,35 × 0,2 = 0,27 cm². ^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses. ^c Après traitement thermique à 160°C de la cellule pendant 5 min.

La Figure 40 présente les courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches pour **4T-3**, **4T-5** et **4T-6** après recuit ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). On retrouve la contribution du C₆₀ autour de 360 nm, avec un léger décalage de cette bande pour **4T-5**. Atteignant un maximum de 35% pour **4T-3**, elle dépasse 50% pour **4T-5** et **4T-6**. En revanche, la large bande s'étendant de 500 à 700 nm et correspondant à l'absorption des donneurs possède une

photoréponse maximum de 38% à 660 nm pour **4T-3**, de 35% à 645 nm pour **4T-5** et de 25% à 625 nm pour **4T-6**.

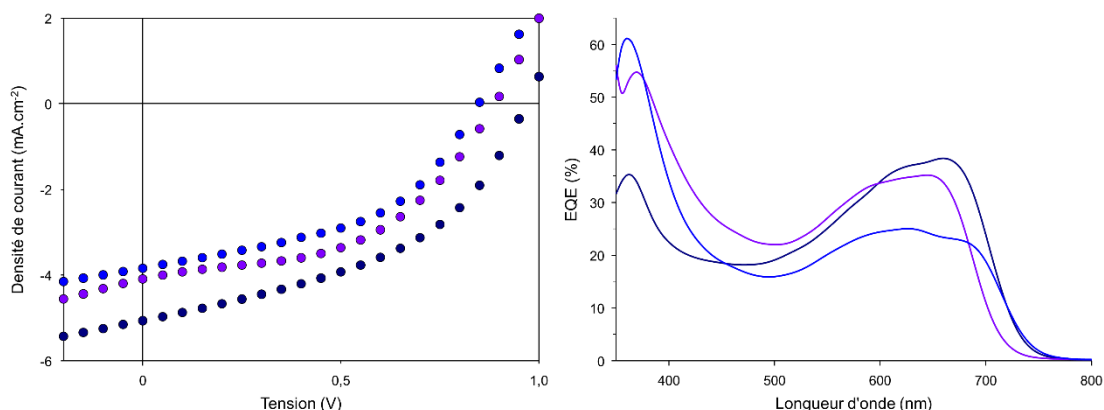


Figure 40 : A gauche, courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm) sous illumination (80 mW.cm⁻²) pour **4T-3** (bleu foncé), **4T-5** (violet) et **4T-6** (bleu clair, après traitement thermique à 160°C pendant 5 min). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **4T-3** (bleu foncé), **4T-5** (violet) et **4T-6** (bleu clair).

La mobilité des trous (μ_h) de **4T-5** et **4T-6** a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) sur des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au et comparée à celle de **4T-3** (Figure 41). Les valeurs obtenues pour les trois composés sont proches, de l'ordre de 10^{-5} cm².V⁻¹.s⁻¹.

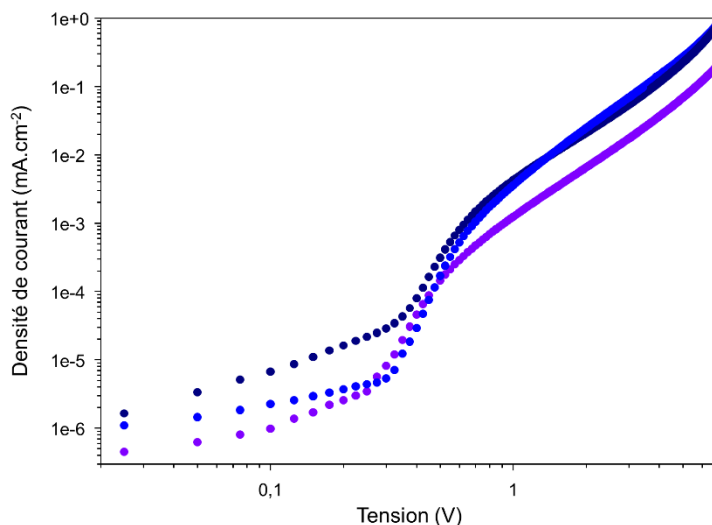


Figure 41 : Mobilité des trous en régime SCLC : $\mu_h(\mathbf{4T-3}) = 3,4.10^{-5}$ cm².V⁻¹.s⁻¹ (bleu foncé) ; $\mu_h(\mathbf{4T-5}) = 1,1.10^{-5}$ cm².V⁻¹.s⁻¹ (violet) ; $\mu_h(\mathbf{4T-6}) = 4,3.10^{-5}$ cm².V⁻¹.s⁻¹ (bleu clair, après traitement thermique à 160°C pendant 5 min). Architecture des dispositifs de mesure : ITO/PEDOT:PSS/donneur (115 nm)/Au (100 nm).

G. Conclusion

L'utilisation du bloc CPDT est de nouveau un succès puisque les performances des dispositifs basés sur **4T-5** et **4T-6** sont supérieures à celles obtenues avec **4T-1**, **4T-2** et **4T-4**. Pour autant, les efficacités obtenues avec **4T-3** ne sont pas égalées. Les raisons n'en sont pas évidentes puisque seules de petites différences dans les propriétés de ces trois molécules existent. Toutefois, passer du soufre (**4T-3**) à l'oxygène (**4T-5**) dans les hétérocycles latéraux provoque un léger élargissement du gap à l'état solide ainsi qu'une faible diminution de la mobilité associée à

de moins bons contacts intermoléculaires comme cela a déjà été observé.¹⁹¹ De plus, les moins bons rendements PV obtenus avec **4T-6** peuvent être rapprochés des observations faites sur les DCV5T.

En étudiant l'impact de la position du bloc 3,4-diméthylthiophène au sein de DCV5T, Bäuerle *et coll.* ont effectivement montré que les meilleures performances ont été obtenues lorsque seul le thiophène central porte des méthyles (Figure 20).¹³³ Dans notre cas, le composé le plus performant est le quaterthiophène **4T-3** qui possède des chaînes éthyles centrées là où les chaînes éthyles du composé **4T-6** sont plus nombreuses et positionnées latéralement. Finalement, l'effet positif de la rigidification d'un bithiophène au sein d'un bis(dicyanovinyl)quaterthiophène par un pontage covalent ne semble pas cumulatif.

¹⁹¹ M. Jeffries-El, B. M. Kobilka, B. J. Hale, *Macromolecules*, **2014**, 47, 7253-7271.

IV. Vers une version soluble de 4T-3

Malgré la synthèse et l'utilisation comme donneur en OPV des molécules **4T-5** et **4T-6** visant une amélioration des performances, le quaterthiophène **4T-3** conduit toujours aux efficacités les plus élevées des deux séries A et B. Le principal désavantage de ce composé réside dans son manque de solubilité le rendant impropre à un dépôt en solution, procédé bien plus économique que la sublimation sous vide. Nous avons donc choisi de préparer une version soluble de cette molécule. Afin de trouver un compromis entre solubilité et encombrement du système π , les chaînes éthyles déjà orientées hors du plan de la molécule sont remplacées par des chaînes octyles non ramifiées dans le quaterthiophène **4T-7**.

A. Synthèse

La synthèse du quaterthiophène **4T-7** reprend les mêmes étapes que celle de **4T-3** (Schéma 7). L'utilisation de la 9-heptadécaneone à la place de la 3-pentanone permet d'introduire les chaînes octyles. Malgré leur encombrement, celles-ci n'altèrent pas ou peu les taux de conversion dans les étapes suivantes. Les purifications sont quant à elles facilitées par la bonne solubilité des intermédiaires et du produit final ce qui permet d'atteindre un rendement de synthèse global de 30%. Pour rappel, le rendement global pour la synthèse du composé **4T-3** était de 34%.

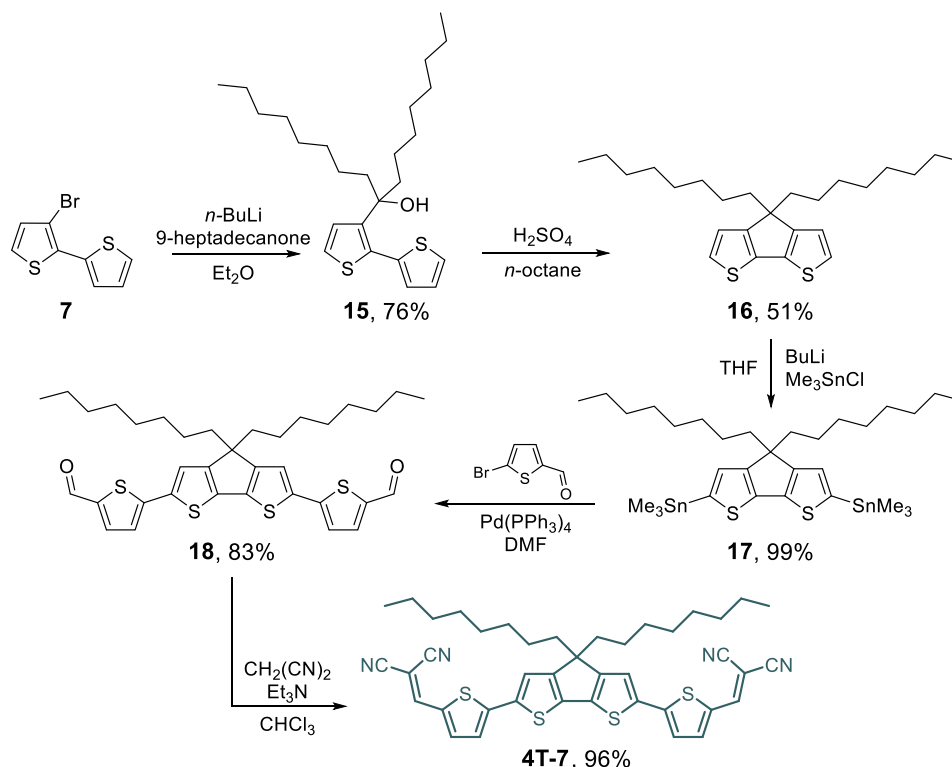


Schéma 7 : Structure et synthèse du quaterthiophène soluble **4T-7**.

B. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Les propriétés optiques des molécules **4T-3** et **4T-7**, caractérisées par spectroscopie UV-visible et de fluorescence en solution dans le dichlorométhane, sont rassemblées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Propriétés optiques des composés **4T-3** et **4T-7** en solution dans le dichlorométhane.

Composés	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{ém}}^a$ (nm)	ϕ_f^b	Déplacement de Stokes ^a (cm ⁻¹)
4T-3	595	80 000	666	0,22	1800
4T-7	595	79 000	667	0,23	1800

^a λ_{exc} = 540 nm. ^b Standard cresyl violet dans l'éthanol : ϕ_f = 0,50.

Les spectres d'absorption UV-visible des quaterthiophènes **4T-3** et **4T-7** en solution ainsi que leur spectre d'émission sont quasiment identiques (Figure 42). On observe une large bande d'absorption attribuée à une transition π - π^* avec des coefficients d'extinction molaire d'environ 80 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 595 nm. Les rendements quantiques de fluorescence des deux composés sont d'environ 0,22, et leur déplacement de Stokes, de 1800 cm⁻¹.

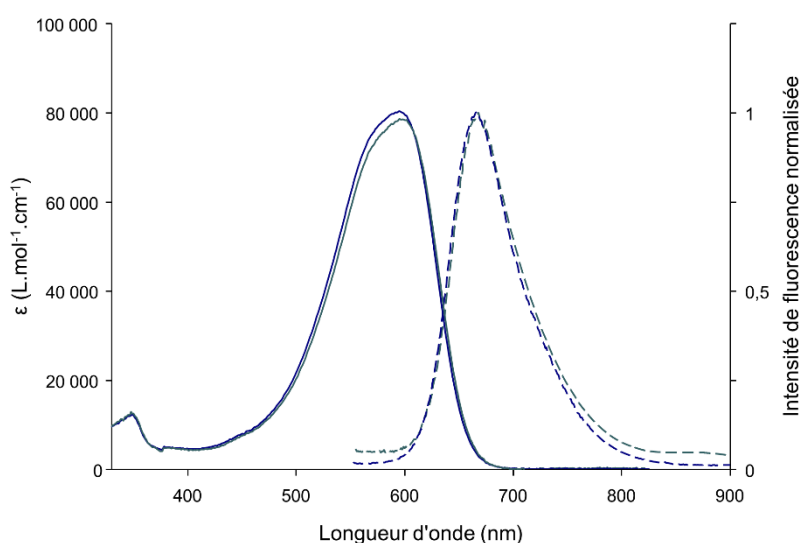


Figure 42 : Spectres UV-visible après filtration sur Téflon 0,45 μ m (trait plein) et d'émission (tirets) de **4T-3** (bleu foncé) et **4T-7** (bleu gris) dans CH₂Cl₂ (λ_{exc} = 540 nm) (en bas)

C. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques de **4T-7**, analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium, sont identiques à celles de **4T-3** (Tableau 13).

Tableau 13 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (Fc⁺/Fc).

Composés	E_{pc} (V vs Fc ⁺ /Fc)	E_{pa}^1 (V vs Fc ⁺ /Fc)	E_{pa}^2 (V vs Fc ⁺ /Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
4T-3	-1,33*	0,64	1,21*	-5,59	-3,92	1,67
4T-7	-1,34*	0,63	1,21*	-5,58	-3,93	1,67

* Processus irréversible. ^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 5,1)$

On retrouve sur le voltampérogramme de **4T-7** (Figure 43) une première vague d'oxydation réversible à un électron à $E_{\text{pa}} = 0,63$ V vs Fc⁺/Fc associée à la formation d'un radical cation stable suivie d'une seconde vague d'oxydation, irréversible, à $E_{\text{pa}} = 1,21$ V vs Fc⁺/Fc. Une vague de réduction irréversible est encore présente à $E_{\text{pc}} = -1,34$ V vs Fc⁺/Fc. Le caractère inductif

donneur +I supérieur des chaînes octyles par rapport aux chaînes éthyles ne semble pas influencer sur les niveaux HOMO et LUMO de la molécule et le gap reste identique.

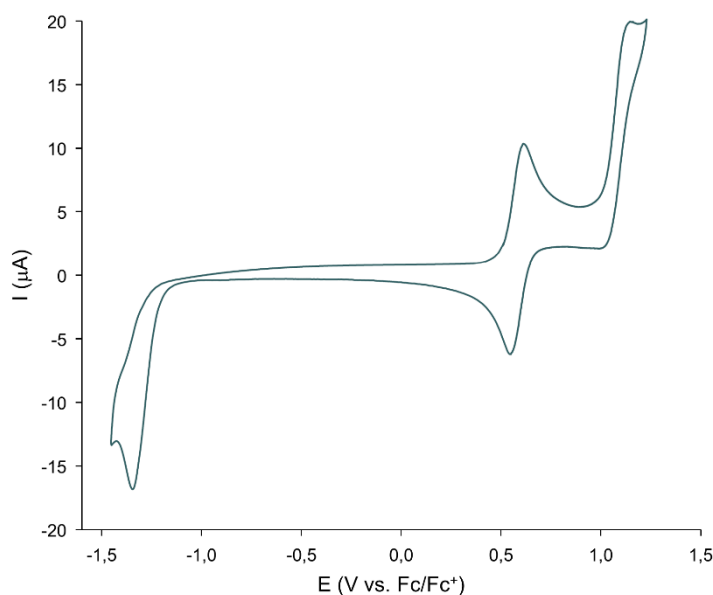


Figure 43 : Voltampérométrie cyclique de **4T-7** à 1 mM dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

D. Analyses thermiques

Les températures de fusion et de décomposition ont été analysées respectivement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote avec une rampe de 5°C/min (Figure 44). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Températures de fusion et de décomposition des composés **4T-3** et **4T-7**.

Composés	T_f (°C) ^a	T_d (°C) ^b
4T-3	303	368
4T-7	210	362

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

L'allongement des chaînes alkyles induit un abaissement de la température de fusion d'environ 100°C démontrant un affaiblissement des interactions intermoléculaires dû à la gêne stérique importante. Si la température de décomposition n'est quasiment pas affectée, la perte de masse est beaucoup plus rapide pour **4T-7**. Cet effet peut être dû à l'altération des chaînes alkyles dans les premiers stades de la décomposition. En effet, les chaînes octyle représentent 37% de la masse de la molécule **4T-7** là où les chaînes éthyle ne représentent que 18% de la masse de **4T-3**.

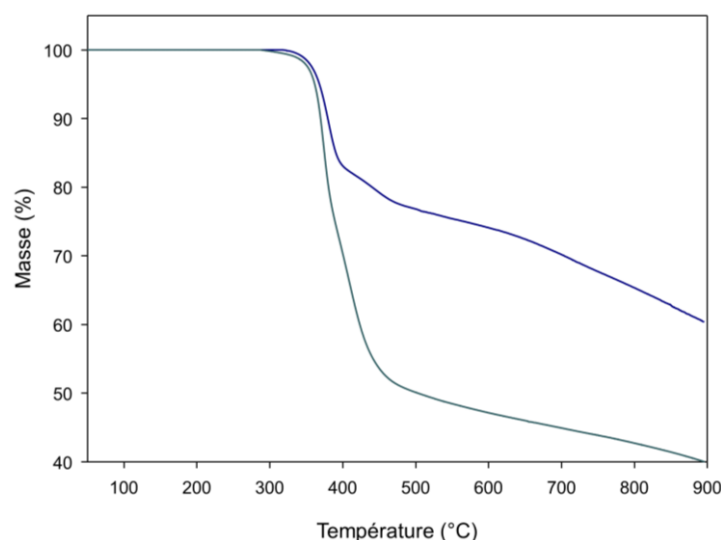


Figure 44 : Courbes ATG des composés **4T-3** (bleu foncé) et **4T-7** (bleu gris) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

E. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôlée en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont été préparés sur des substrats de verre par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les données sont rassemblées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gap optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	Absorbance (cm^{-1})	E_g (eV) ^a
4T-3	595	609	183 000	1,68
4T-7	595	603	147 000	1,73

^a E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption déterminée par la méthode des tangentes.

La Figure 45 montre les spectres UV-visible des films des dérivés quaterthiophène **4T-3** et **4T-7**. Les maxima d'absorption ne sont que très peu modifiés. En revanche, pour une même épaisseur, l'absorbance du composé **4T-7** est 20% plus basse. Ce dernier étant plus volumineux que le composé **4T-3**, la quantité de matière déposée est plus faible. De plus, les moins bonnes interactions intermoléculaires dues à l'éloignement des molécules les unes par rapport aux autres à l'état solide sont une fois de plus perceptibles par l'augmentation du gap E_g de 0,05 eV de **4T-3** à **4T-7**. Là encore, le très faible caractère cristallin de films de 15 et 80 nm réalisés avec **4T-7** est suggéré par l'absence de pic de diffraction sur les diagrammes obtenu par diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 3,5° et 40°.

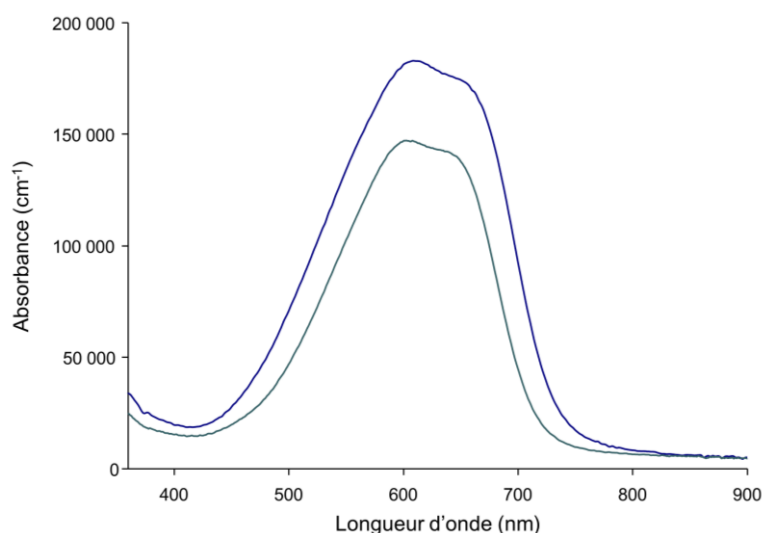


Figure 45 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre de **4T-3** (bleu foncé) et **4T-7** (bleu gris) représentant l'absorbance divisée par l'épaisseur en cm en fonction de la longueur d'onde.

F. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

Le composé **4T-7** a été synthétisé en vue d'une utilisation dans des cellules solaires de type BHJ préparées par dépôt de la couche active en solution. Pour autant, à des fins de comparaison directe du rôle de la longueur des chaînes sur les performances photovoltaïques des matériaux, des cellules solaires de type bicouche reprenant à identique l'architecture du dispositif PHJ le plus performant pour **4T-3** ont été fabriquées par sublimation sous vide. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs placés sous illumination (80 mW.cm^{-2}) sont listés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 80 mW.cm^{-2} .

Composé ^a	V_{oc} (V) ^b	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
4T-3	0,94	4,88	0,41	2,34	37
	<i>0,97</i>	<i>5,07</i>	<i>0,45</i>	<i>2,82</i>	
	(0,02)	(0,36)	(0,02)	(0,18)	
4T-7	0,95	3,72	0,53	2,33	22
	<i>0,95</i>	<i>4,12</i>	<i>0,54</i>	<i>2,63</i>	
	(0,02)	(0,22)	(0,03)	(0,18)	
4T-7^c	0,95	4,93	0,53	3,10	13
	<i>0,95</i>	<i>5,34</i>	<i>0,54</i>	<i>3,42</i>	
	(0,02)	(0,23)	(0,02)	(0,14)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = $1,35 \times 0,2 = 0,27 \text{ cm}^2$. ^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses. ^c Après traitement thermique à 100°C de la cellule pendant 5 min.

Les cellules pour lesquelles le composé **4T-7** est utilisé comme donneur présentent un rendement PV moyen de 2,33% avec une V_{oc} de 0,95 V, une J_{sc} de 3,72 mA/cm² et un très bon FF

de 0,53 pour ce type d'architecture. Comparativement aux cellules réalisées avec **4T-3**, la J_{sc} plus faible contrebalancée par le meilleur FF conduit à des performances similaires. Contrairement à **4T-3**, le recuit des cellules incorporant **4T-7** à 100°C pendant 5 min provoque une amélioration de la J_{sc} sans dégrader les autres paramètres ce qui conduit à un rendement PV moyen supérieur de 3,10% avec un maximum à 3,42%. Le rôle structurant des chaînes octyles apparaît donc clairement.

La Figure 46 présente les courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches pour **4T-3** et **4T-7** après recuit ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). On retrouve la contribution du C_{60} autour de 360 nm. Celle-ci atteint une photoréponse maximum de 52% et 35% pour **4T-7** et **4T-3** respectivement. La large bande s'étendant de 500 à 700 nm assimilé à la contribution du donneur possède un maximum de 38% à 660 nm pour **4T-3** et de 42% à 630 nm pour **4T-7**.

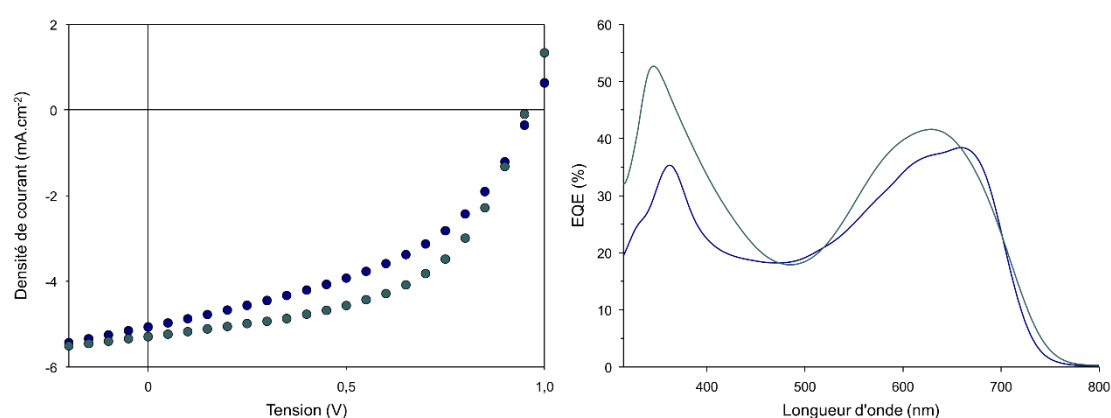


Figure 46 : A gauche, courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/donneur (15 nm)/ C_{60} (20 nm)/Al (150 nm) sous illumination (80 mW.cm^{-2}) pour **4T-3** (bleu foncé) et **4T-7** (bleu gris, après traitement thermique à 100°C pendant 5 min). A droite, efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique de **4T-3** (bleu foncé) et **4T-7** (bleu gris).

La mobilité des trous (μ_h) de **4T-7** a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) sur des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/**4T-7**/Au ayant subi un traitement thermique et comparée à celle de **4T-3** (Figure 47). De l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour **4T-3**, cette valeur chute de deux ordres de grandeur pour **4T-7** ($4,4.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Ce résultat peut s'entendre en considérant la gêne stérique potentielle amenée par les chaînes octyles mais n'est pas en accord avec les meilleures performances PV enregistrées pour **4T-7**.

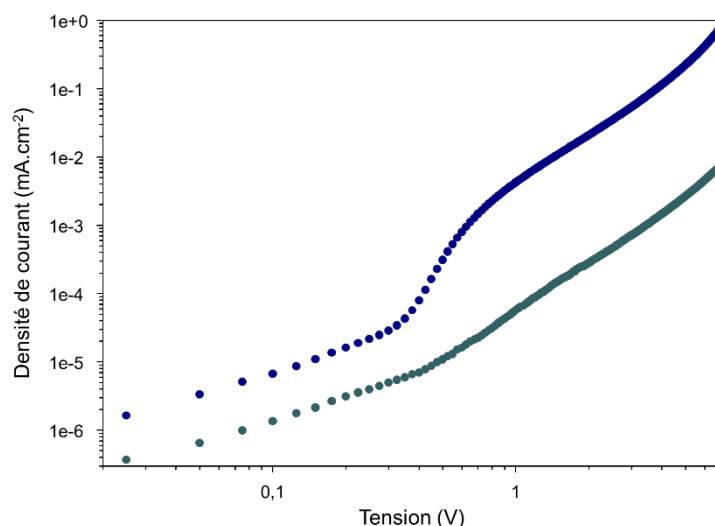


Figure 47 : Mobilité des trous en régime SCLC : $\mu_h(\mathbf{4T-3}) = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (bleu foncé) ; $\mu_h(\mathbf{4T-7}) = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (bleu gris, après traitement thermique à 100°C pendant 5 min). Architecture des dispositifs de mesure : ITO/PEDOT:PSS/donneur (115 nm)/Au (100 nm).

G. Conclusion

Au bilan, les performances atteintes par les cellules où le quaterthiophène **4T-7** est utilisé comme donneur sont équivalente à celles obtenues avec le composé **4T-3** et deviennent même supérieures après traitement thermique en raison d'un facteur de forme amélioré (des valeurs de FF atteignant 0,57 ont été relevées). L'analyse des valeurs de J_{sc} et des spectres EQE montre qu'en dépit d'une absorbance plus faible à l'état solide, le courant débité par les cellules est pratiquement équivalent. Pourtant, la valeur de mobilité des charges positives est bien plus faible dans le cas de **4T-7** ce qui serait en accord avec une diminution des interactions intermoléculaires à l'état solide.

L'équipe de P. Bäuerle *et coll.* a déjà observé un comportement similaire sur les 3',3'',4',4'''-tétraalkyl-DCV5T (Figure 20 page 54). L'allongement des chaînes alkyles (d'éthyle à butyle) sur les positions 3', 4', 3''' et 4''' s'accompagne d'une élévation des performances, passant par un meilleur FF en dépit d'une mobilité pourtant plus faible d'un ordre de grandeur.^{168a}

Ces résultats préliminaires démontrent que l'allongement des chaînes alkyles ne se fait pas nécessairement au détriment des performances des cellules. Les performances atteintes par les cellules bicouches incorporant le quaterthiophène **4T-7** en tant que matériau donneur augurent déjà des efficacités potentiellement supérieures des cellules BHJ qui seront réalisées en solution au cours des prochains mois en collaboration avec un laboratoire partenaire.

V. Conclusion du chapitre 2

La synthèse et la caractérisation de deux séries d' α,ω -bis(dicyanovinyl)quaterthiophène ainsi que d'un dérivé soluble rigidifiés selon deux stratégies distinctes ont été présentées dans ce chapitre. L'analyse des propriétés de ces composés et l'évaluation de leur performances en tant que matériau donneur dans des cellules solaires organiques de type bicouche préparées par sublimation sous vide ont montré que le pontage covalent du bithiophène central, formant ainsi le motif CPDT représente une stratégie efficace. Ce bloc permet de décaler le spectre d'absorption vers les faibles énergies et d'augmenter le niveau HOMO des molécules pour conduire à des rendements de photoconversion dépassant les 2% avec un maximum à 2,82%. De plus, un travail d'ingénierie des chaînes aliphatiques solubilisantes portées par le CPDT a permis d'améliorer le facteur de forme des cellules et d'atteindre ainsi un rendement PV de 3,4% pour une cellule bicouche.

En perspective, la préparation de cellules BHJ est envisagée avec le composé **4T-7** soluble qui est aussi le plus performant en bicouche. De plus, il serait intéressant d'utiliser un accepteur disposant d'une LUMO plus basse que celle du C_{60} dans les cellules construites autour des composés donneurs **4T-2** et **4T-4** au regard de leurs propriétés électroniques, ou de les utiliser eux-mêmes comme matériaux accepteurs.

Chapitre 3 :
Systèmes conjugués dérivés
du thiéno[2,3-b]indole

I. Introduction

Les motifs triarylamine, diarylalkylamine, dialkylarylamine et autres hétérocycles azotés comme l'unité carbazole représentent des blocs très intéressants puisqu'ils combinent un fort pouvoir électro-donneur et de bonnes propriétés de transport de trous.¹⁹² Ils sont présents notamment dans de nombreux composés de faible masse moléculaire ayant déjà démontré leur efficacité comme matériau donneur en OPV. Les dérivés de squaraines,¹⁹³ les méro-cyanines,^{23b,33,143,144,194} ou encore les molécules *push-pull* décrites par notre groupe,^{145,146,173a,184,195} en sont des exemples (Figure 48).

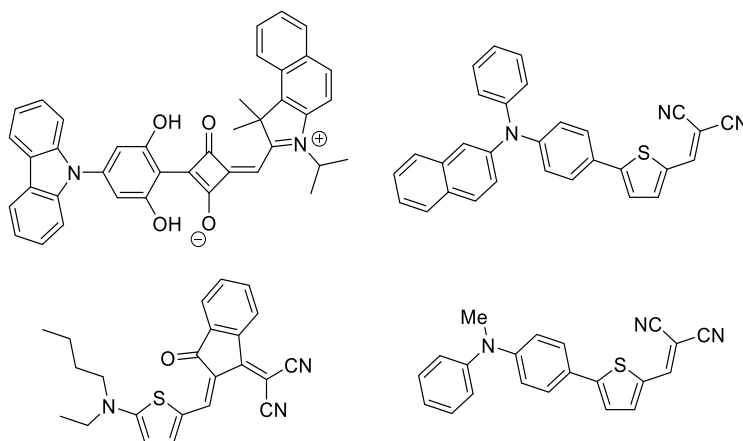


Figure 48 : Exemples de molécules de type *push-pull* pour l'OPV dans lesquelles figurent les motifs triarylamine, diarylalkylamine, dialkylarylamine et carbazole.

Les molécules de type *push-pull* constituent effectivement une famille de semi-conducteurs présentant de bonnes propriétés d'absorption du spectre visible qui peuvent être réglées par ingénierie moléculaire. Constituées d'un bloc électro-donneur et d'un groupement électro-attracteur séparés par un système π , elles connaissent actuellement un développement considérable pour leur utilisation comme matériau actif dans les cellules solaires organiques.¹³¹

Dans ce contexte, le thiéno[2,3-b]indole (TI), hétérocycle plan iso-électronique du carbazole, représente un bloc électro-donneur intéressant. Par ailleurs, il s'inscrit dans le cadre de notre approche visant à utiliser des systèmes rigides dans la confection de matériaux donneurs

¹⁹² (a) Y. Shirota, *J Mater Chem*, **2000**, *10*, 1-25. (b) Y. Shirota, *J Mater Chem*, **2005**, *15*, 75-93. (c) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem Rev*, **2007**, *107*, 953-1010.

¹⁹³ (a) J.-Q. Jiang, C.-L. Sun, Z.-F. Shi, H.-L. Zhang, *RSC Adv*, **2014**, *4*, 32987-32996. (b) D. Yang, Q. Yang, L. Yang, Q. Luo, Y. Huang, Z. Lu, S. Zhao, *Chem Commun*, **2013**, *49*, 10465-10467.

¹⁹⁴ a) H. Burckstummer, N. M. Kronenberg, M. Gsanger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Wurthner, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 240-243. b) N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Burckstummer, J. Hwang, D. Hertel, F. Wurthner, K. Meerholz, *Adv Mater*, **2010**, *22*, 4193-4197. c) F. Wurthner, K. Meerholz, *Chem Eur J*, **2010**, *16*, 9366-9373. d) S. Krause, M. Stolte, F. Wurthner, N. Koch, *J Phys Chem C*, **2013**, *117*, 19031-19037.

¹⁹⁵ a) D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 1046-1050. b) V. Jeux, O. Segut, D. Demeter, O. Alévêque, P. Leriche, J. Roncali, *ChemPlusChem*, **2015**, *80*, 697-703. c) Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J Mater Chem C*, **2015**, *3*, 5145-5151. d) S. Mohamed, D. Demeter, J.-A. Laffitte, P. Blanchard, J. Roncali, *Sci Rep*, **2015**, *5*, 9031.

pour l'OPV (Figure 49). Déjà étudiés en chimie médicinale¹⁹⁶ et en agrochimie¹⁹⁷ en raison de leur activité biologique, les dérivés du thiéno[2,3-b]indole ont rarement été utilisés en électronique organique. Quelques composés électroluminescents dans lesquels le motif TI apparaît ont été brevetés récemment pour des applications en OLED.¹⁹⁸ De plus, deux chromophores dérivés du TI ont été testés très récemment comme colorants dans des DSSC pour des efficacités de 0,4 à 0,8%.¹⁹⁹



Figure 49 : Structures des hétérocycles carbazole et thiéno[2,3-b]indole.

Ainsi une nouvelle série de *push-pull* basée sur ce motif TI a été synthétisée au cours de ce travail de thèse. Les propriétés optiques, électrochimiques et thermiques de ces chromophores seront présentées et analysées dans un premier temps en fonction du substituant sur l'azote, phényle ou méthyle, et de la nature de l'accepteur en position 2 du thiophène, dicyanovinyle (DCV) ou dicyanovinylindanone (DCVIO), pour un total de quatre molécules (**TI-1** à **TI-4**, Schéma 8 page 98). Dans un second temps, le système π de l'une d'entre elles sera allongé par différents espaceurs conjugués (**TI-5** à **TI-7**, Figure 64 page 113). Le potentiel photovoltaïque de ces nouveaux matériaux donneurs sera évalué à partir des caractéristiques des cellules solaires correspondantes.

¹⁹⁶ (a) P. Jakobsen, A. Kanstrup, P. Faarup, P. H. Olesen, US Patent 55367, 21, **1996**. (b) P. Jakobsen, A. Kanstrup, P. Faarup, P. H. Olesen, J. M. Lundbeck, US Patent 5, 783, 575, **1998**. (c) P. H. Olesen, J. B. Hansen, M. Engelstoft, *J Heterocyclic Chem*, **1995**, 32, 1641-1642. (d) V. G. Granik, I. P. Graevskaya, S. Y. Ryabova, *Pharm Chem J*, **1997**, 31, 646-662.

¹⁹⁷ (a) K. Kanbe, M. Okamura, S. Hattori, H. Naganawa, M. Hamada, Y. Okami, T. Takeuchi, *Biosci Biotechnol Biochem*, **1993**, 57, 632-635. (b) K. Kanbe, H. Naganawa, K. T. Nakamura, Y. Okami, T. Takeuchi, *Biosci Biotechnol Biochem*, **1993**, 57, 636-637. (c) M. S. C. Pedras, M. Suchy, *Bioorg Med Chem*, **2006**, 14, 714-723.

¹⁹⁸ Benzothiénoindole : (a) I. M. Griesheim, A.W. F. Kelkheim and C. P. Darmstadt, *et al.*, US 20130126792, **2013**. (b) M. Hotta, Y. Sawada and A. Kawada, *et al.*, EP2617724, **2013**; (c) Y. Sawada, M. Hotta and M. Matsumoto, EP2628743, **2013**. N-arylthieno[2,3-b]indole : (d) A. H. Parham, C. Pflumm, P. Stoessel, A. Buesing, D. Joosten, PCT Int Appl, WO 2011137951 A1 20111110, **2011**. (e) A. H. Parham, C. Pflumm, P. Stoessel, A. Buesing, D. Joosten, Ger Offen, DE 102010019306 A1 20111110, **2011**. N-arylthieno[2,3-b]indole : (f) H. C. Ahn, N. K. Kim, Y. K. Cho, H. J. Kwon, B. O. Kim, S. M. Kim, PCT Int Appl, WO 2011099718 A1 20110818, **2011**.

¹⁹⁹ R. A. Irgashev, A. A. Karmatsky, S. A. Kozyukhin, V. K. Ivanov, A. Sadovnikov, V. V. Kozik, V. A. Grinberg, V. V. Emets, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, *Synthetic Met*, **2015**, 199, 152-158.

II. Petites molécules *push-pull* dérivées du thiéno[2,3-b]indole

A. Synthèse

La synthèse des composés **TI-1** à **TI-4** passe par l'accès aux noyaux thiénoindoles N-phénylé **19** et N-méthylé **23** (Schéma 8). Pour commencer, la synthèse du N-phényl-thiénoindole **19** est réalisée en une étape *via* une réaction domino pallado-catalysée de type N-H/C-H activation entre le 2,3-dibromothiophène et la diphenylamine comme décrit par Ackermann *et coll.*²⁰⁰ Malgré plusieurs tentatives reprenant la stratégie précédente, l'utilisation de l'aniline ou de la N-méthylaniline ne permet pas d'obtenir les analogues **22** ni **23**. Le composé **23** est alors préparé en trois étapes. Tout d'abord un couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes entre le 1-iodo-2-nitrobenzène et l'acide 3-thiénylboronique conduit au dérivé nitré **21** qui est alors engagé dans une cyclisation réductrice intramoléculaire de Cadogan conduisant au thiénoindole nu **22**. Celui-ci est alors méthylé dans une troisième étape.

L'étape clé de cyclisation de Cadogan a nécessité un travail d'optimisation. Déjà décrite par W. Dehaen *et coll.*, les conditions réactionnelles présentent plusieurs inconvénients. L'utilisation des micro-ondes, de tubes scellés de 10 mL et d'une dilution relativement importante ne permettent pas de travailler sur des quantités importantes.²⁰¹ De plus, l'emploi de triéthylphosphite comme réactif et solvant génère une quantité importante de thiénoindole substitué par des groupements éthyles comme sous-produits.

Dans un premier temps, le triéthylphosphite a été remplacé par de la triphénylphosphine (10 équivalents) en solution dans le 1,2 dichlorobenzène (DCB, $T_{\text{éb.}}=180^{\circ}\text{C}$). L'activation micro-onde a par ailleurs été remplacée par un chauffage conventionnel à reflux durant une nuit.²⁰² Il est ainsi possible de produire plusieurs grammes de thiénoindole **22** avec un rendement de 62%. Néanmoins, la purification demeurerait compliquée en raison du haut point d'ébullition du DCB et du large excès de triphénylphosphine utilisé. R. Sanz *et coll.* ayant démontré que des complexes à base de dioxomolybdène(VI) sont de bons catalyseurs de transfert d'oxygène,²⁰³ la cyclisation de Cadogan est finalement réalisée en présence d'une quantité catalytique de $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dmf})_2$ préalablement préparé à partir de molybdate de sodium. Ainsi il est possible d'atteindre 88% de rendement, d'utiliser le toluène comme solvant et de réduire la quantité de triphénylphosphine nécessaire à 2,5 équivalents. Ces aménagements ont permis la synthèse de plusieurs grammes du thiénoindole **23** en trois étapes avec un rendement global de 86%.

Une fonction aldéhyde est introduite en position 2 des thiénoindoles **19** et **23** *via* une formylation de Vilsmeier-Haack régiosélective. Enfin, deux condensations de Knoevenagel sur les

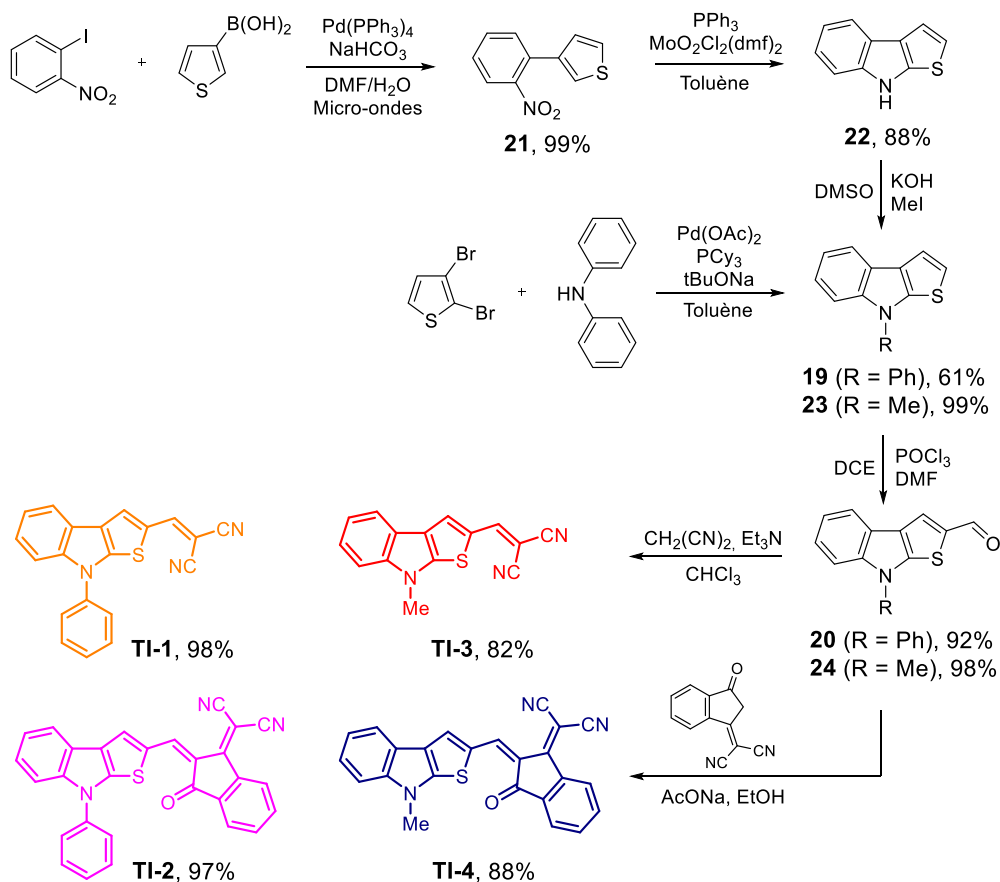
²⁰⁰ Mentionnée en référence [18] dans : L. Ackermann, A. Althammer, *Angew Chem Int Edit*, **2007**, 46, 1627-1629.

²⁰¹ Tableau 2, entrée 17 de : P. Appukkuttan, E. Van der Eycken, W. Dehaen, *Synlett*, **2005**, 127-133.

²⁰² (a) A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J Org Chem*, **2005**, 70, 5014-5019. (b) S. Kato, T. Furuya, A. Kobayashi, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J Org Chem*, **2012**, 77, 7595-7606.

²⁰³ (a) R. Sanz, J. Escribano, R. Aguado, M. R. Pedrosa, F. J. Arnáiz, *Synthesis*, **2004**, 1629-1632. (b) R. Sanz, J. Escribano, M. R. Pedrosa, R. Aguado, F. J. Arnáiz, *Adv Synth Catal*, **2007**, 349, 713-718.

molécules **20** et **24**, l'une avec le malononitrile, l'autre avec le 3-(dicyanométhylène)indan-1-one mènent aux quatre molécules de type *push-pull* **TI-1** à **TI-4** (Schéma 8).



La réaction de substitution électrophile aromatique de Vilsmeier-Haack présente un rendement supérieur dans le cas du dérivé N-méthylé **24**. En revanche, les rendements des condensations de Knoevenagel (réactions d'addition nucléophile) sont inférieurs lorsqu'elles sont menées à partir de ce même composé **24** (synthèse de **TI-3** et **TI-4**). Ces différences de réactivité chimique montrent que le motif N-méthyl-thiéno[2,3-b]indole semble être un bloc électro-donneur plus fort que son analogue N-phényl-thiéno[2,3-b]indole. Les quatre produits **TI-1**, **TI-2**, **TI-3** et **TI-4** sont finalement obtenus avec des rendements globaux de 55%, 54%, 69% et 74% respectivement.

B. Analyses thermiques

En raison de leur très faible solubilité dans les solvants usuels, les composés **TI-2** et **TI-4** ont dû être analysés à l'aide d'un spectromètre RMN 700 MHz afin d'en contrôler la pureté. Ce travail a été effectué par Virginie Silvestre, ingénieure d'étude CNRS au laboratoire CEISAM de l'université de Nantes.

Dans un premier temps, ces molécules avaient été purifiées par de simples lavages sur fritté avant d'être analysées au laboratoire par spectrométrie de masse MALDI-TOF ne révélant aucune impureté. Cependant, les mesures ATG qui suivirent montraient une première perte de

masse autour de 200°C pour les deux produits, suivie d'une décomposition plus importante au-delà de 300°C. Cette première perte de masse est en réalité due à la présence, dans chacun des échantillons, des aldéhydes **20** et **24** de départ correspondant comme le montrent leurs courbes de décomposition respective (Figure 50). L'analyse RMN du proton de ces composés réalisée avec le spectromètre 700 MHz l'a confirmé contrairement aux spectromètres 300 et 500 MHz disponibles à MOLTECH-Anjou. Après une extraction par Soxhlet pendant 24h à l'aide d'éther diéthylique, on observe la disparition de la première perte de masse par ATG pour les deux composés démontrant l'élimination des aldéhydes en accord avec les analyses RMN proton effectuées sur le spectromètre 700 MHz.

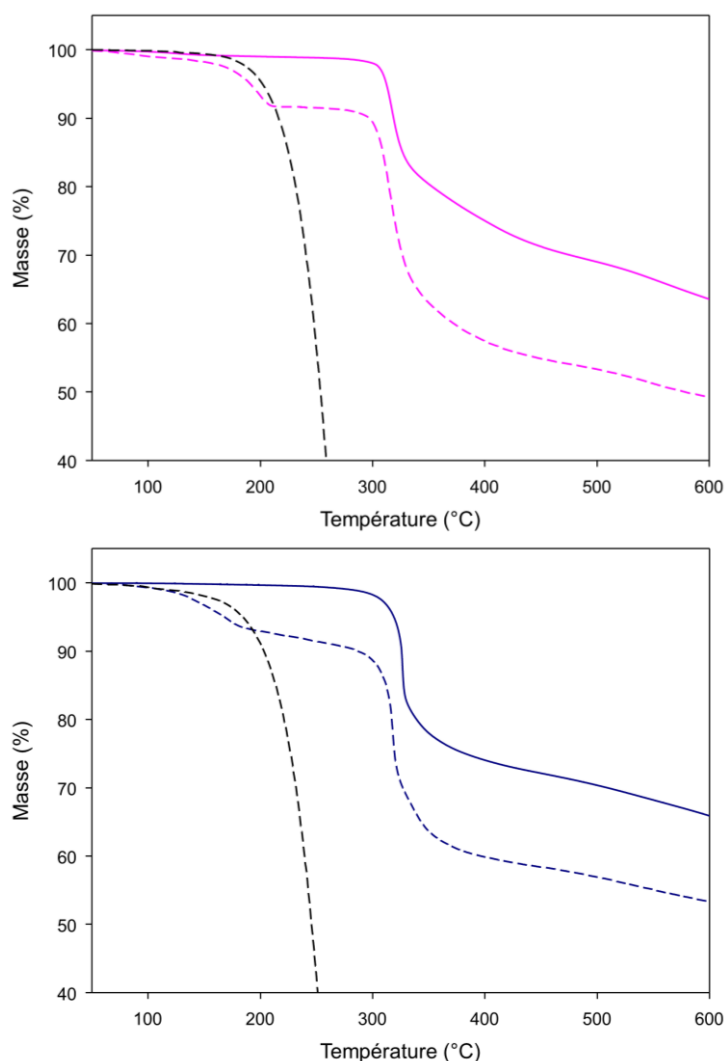


Figure 50 : Suivi par ATG de la purification des composés **TI-2** (en rose, trait plein après Soxhlet et tirets avant Soxhlet) et **TI-4** (en bleu, trait plein après Soxhlet et tirets avant Soxhlet) et courbe de décomposition des aldéhydes **20** (en haut) et **24** (en bas) de départ (tirets noirs).

Ces résultats démontrent bien ici l'utilité de l'analyse thermogravimétrique pour le contrôle de la pureté des produits.

Les températures de fusion et de décomposition des quatre composés ont donc ensuite pu être analysées respectivement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par ATG sous

atmosphère d'azote avec une rampe de 5°C/min (Figure 51). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Températures de fusion et de décomposition des thiénoindoles **TI-1** à **TI-4**.

Composé	T _f (°C) ^a	T _d (°C) ^b
TI-1	210	233
TI-2	299	312
TI-3	217	233
TI-4	298 (déc.)	319

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

Toutes les molécules sont stables jusqu'à 200°C. Une grande similarité dans les propriétés thermiques existe pour les composés partageant un même groupement électro-attracteur. Le passage du DCV au DCVIO provoque une élévation à la fois des températures de fusion et de décomposition des composés d'environ 100°C. Ces processus sont confondus dans le cas de **TI-4**. De plus, il semble que **TI-1** et **TI-2** se décomposent essentiellement en composés volatils puisque leur masse résiduelle finale est proche de 0%.

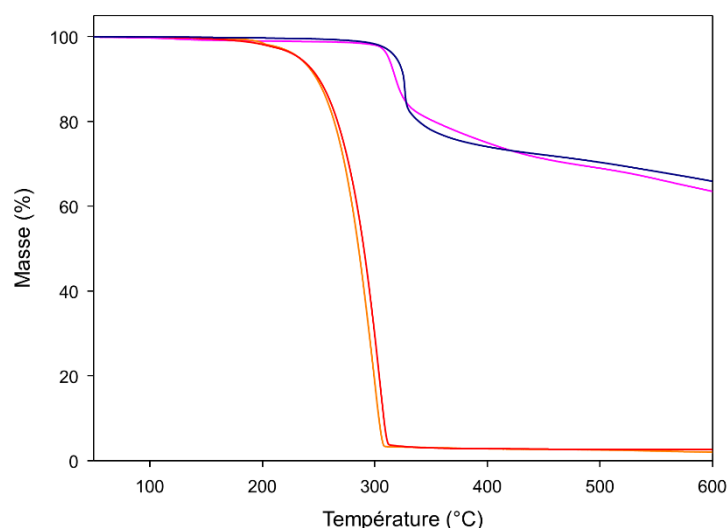


Figure 51 : Courbes ATG des thiénoindoles **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

C. Analyses cristallographiques

Des monocristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution du composé **TI-3** dans le N,N-diméthylformamide.

Le système réticulaire de ces cristaux est de type triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) et présente deux molécules **TI-3** indépendantes par unité asymétrique. Le groupement DCV est en conformation *syn* par rapport à l'atome de soufre du thiophène vicinal. A l'exception des atomes d'hydrogène du méthyle, la molécule est quasiment plane. La légère déviation provient des angles dièdres C2-C1-C12-C13 de 4,0° et C17-C16-C27-C28 de 6,8° entre le thiophène et le DCV (Figure 52).

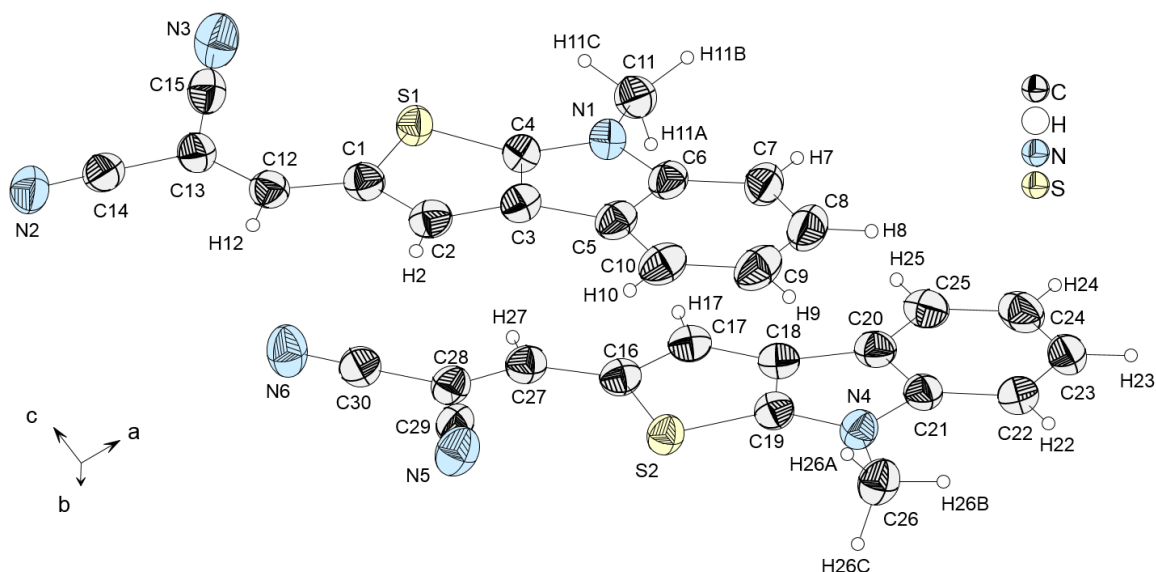


Figure 52 : Vue ORTEP du composé **TI-3**

Les Figure 53 et Figure 54 présentent l'empilement des molécules dans le plan *bc* puis selon l'axe *b*.

Au sein d'une colonne, les molécules sont superposées parallèlement les unes aux autres et positionnées tête-bêche par rapport au méthyle (Figure 53). Un décalage est observé d'une molécule sur l'autre (Figure 54). Deux arrangements coexistent. Le premier pour lequel les groupements dicyanovinyle (DCV) de deux molécules consécutives pointent dans la même direction avec un angle de $2,4^\circ$ entre les plans moyens des molécules. Le second où ceux-ci pointent vers des directions opposées dans des plans parallèles. Les distances intermoléculaires moyennes sont courtes, respectivement $d_1 = 3,402 \text{ \AA}$ et $d_2 = 3,414 \text{ \AA}$, démontrant une bonne compacité et ainsi des interactions π - π fortes.

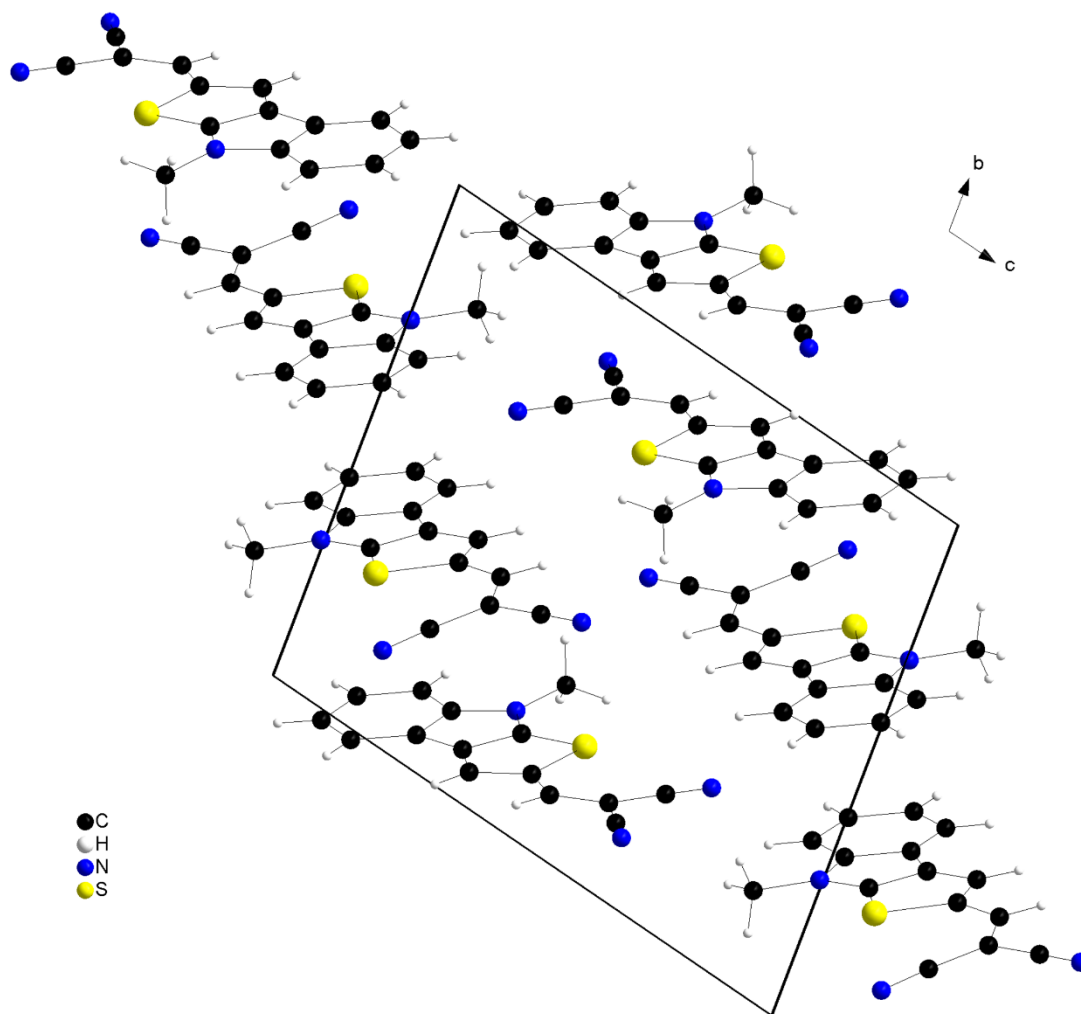


Figure 53 : Empilement de **TI-3** dans le plan *bc*.

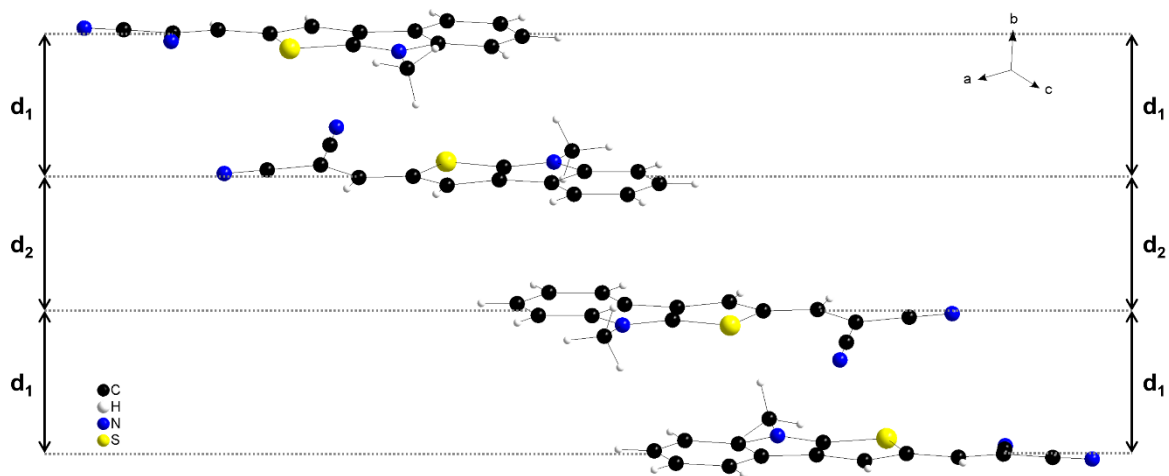


Figure 54 : Empilement de **TI-3** selon l'axe *b*. Distances intermoléculaires moyennes : $d_1 = 3,402 \text{ \AA}$, $d_2 = 3,414 \text{ \AA}$.

La vue selon le plan ac montre le chevauchement des molécules selon leur arrangement (Figure 55). Deux molécules consécutives sont décalées selon l'axe a . Dans un cas, la superposition des unités TI est réduite au recouvrement d'un phényle par un thiophène (d_1). Elle est meilleure dans le cas où les DCV pointent dans des directions opposées avec le recouvrement des motifs indole (d_2).

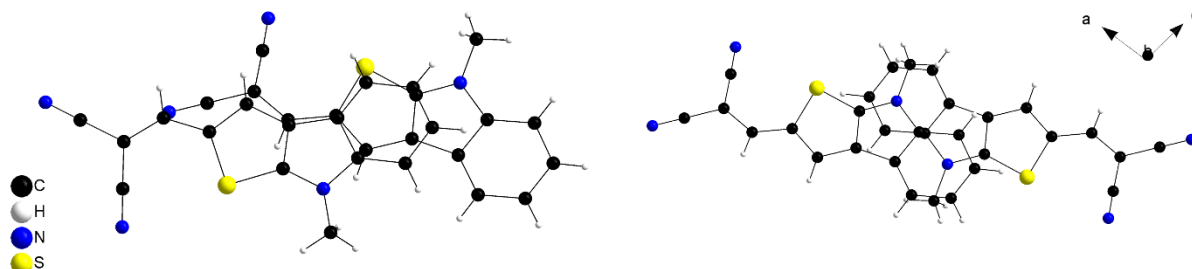


Figure 55 : Recouvrement des molécules **TI-3** distantes de d_1 (à gauche) et d_2 (à droite) dans le plan ac .

De nombreuses liaisons hydrogène assurent la cohésion entre colonnes au sein du cristal formant des feuillets de molécules coplanaires. Elles sont présentes entre les atomes d'azote de fonctions nitriles et les atomes d'hydrogène vinyliques des DCV ($d_{N2-H12} = 2,506(2)$ Å et $d_{N6-H27} = 2,513(2)$ Å) ou les atomes d'hydrogène des phényles ($d_{N3-H23} = 2,774(2)$ Å, $d_{N5-H8} = 2,705(2)$ Å et $d_{N5-H9} = 2,505(2)$ Å) (Figure 56). Pour rappel, les rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'azote sont de 1,20 Å et 1,54 Å respectivement.

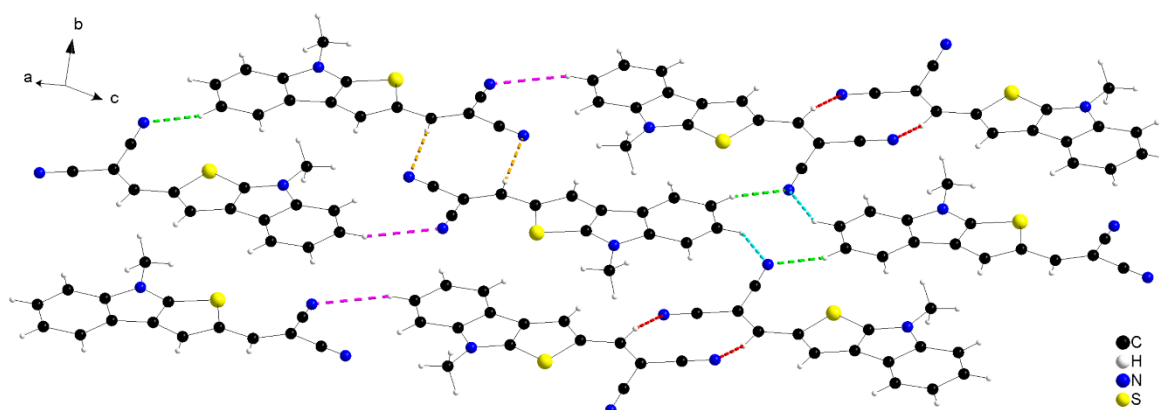


Figure 56 : Liaisons hydrogène (tirets) entre molécules **TI-3**. $d_{N2-H12} = 2,506(2)$ Å (orange), $d_{N6-H27} = 2,513(2)$ Å (rouge), $d_{N3-H23} = 2,774(2)$ Å (rose), $d_{N5-H8} = 2,705(2)$ Å (cyan), $d_{N5-H9} = 2,505(2)$ Å (vert).

D. Modélisation moléculaire

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les composés **TI-1** à **TI-4**. L'optimisation géométrique puis le calcul des représentations orbitales ont été réalisés avec Gaussian 09 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (Figure 57).

Le résultat de l'optimisation géométrique de la molécule **TI-3** rejoint les observations effectuées à partir des données cristallographiques. Les systèmes conjugués des quatre molécules sont globalement plans avec un angle dièdre entre le thiophène et le DCV ou le DCVIO ne dépassant pas 0,5°. Le groupe phényle porté par **TI-1** et **TI-3** présente un angle dièdre de 51° par

rapport au système conjugué principal ce qui devrait réduire son impact sur les propriétés électroniques.

L'écart moyen entre les longueurs des liaisons simples C-C et doubles C=C séparant l'azote du noyau TI des carbones vinyliques diminue lorsque l'on passe de **TI-1** à **TI-3** (0,020 Å à 0,018 Å) et de **TI-2** à **TI-4** (0,015 Å à 0,013 Å). Il en est de même lorsque l'on passe du groupement électro-attracteur DCV au DCVIO. Ces changements montrent le pouvoir électro-attracteur plus fort du motif DCVIO. Ils indiquent en outre un transfert de charge plus important lorsque le phényle pendant sur l'azote est remplacé par un méthyle en raison de l'absence de compétition dans la délocalisation du doublet de l'atome d'azote du noyau TI qui en résulte.²⁰⁴ Ces résultats sont cohérents avec les observations précédentes sur la réactivité des intermédiaires de synthèse.

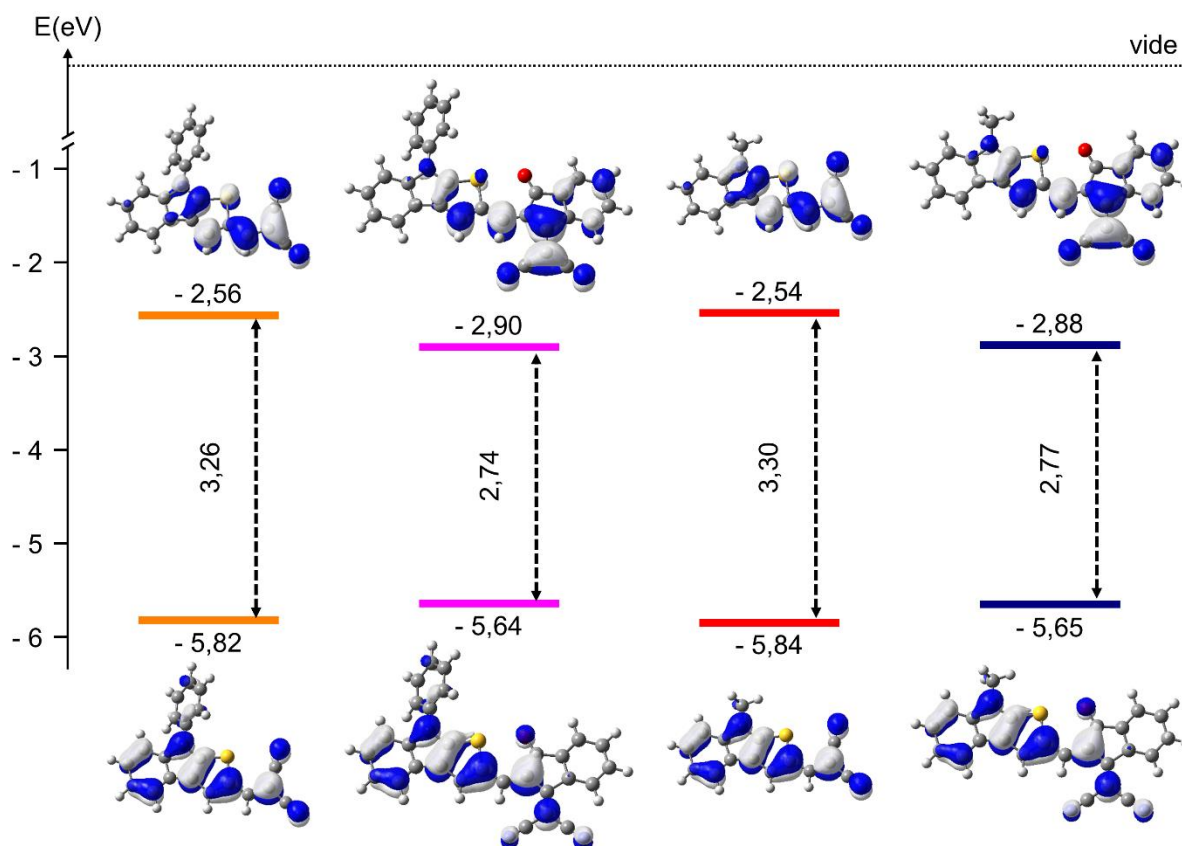


Figure 57 : Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé) et représentation de leurs orbitales calculées après optimisation géométrique par le programme Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

L'étude de la localisation des orbitales montre que le substituant sur l'azote du noyau TI (phényle ou méthyle) ne participe ni à la HOMO ni à la LUMO des molécules. La HOMO recouvre le noyau thiénoindole et la partie acceptrice des quatre composés à l'exception du motif ortho-phénylène du dicyanovinylindanone (DCVIO) pour **TI-2** et **TI-4**. La LUMO s'étend de l'azote des

²⁰⁴ F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J Am Chem Soc*, **1994**, 116, 10703-10714.

noyaux TI jusqu'aux groupements électro-attracteurs, avec de plus forts coefficients sur ces derniers.

Pour un même substituant sur l'azote du noyau TI, le passage du DCV au DCVIO induit une déstabilisation de la HOMO d'environ 0,2 eV attribuée à l'extension du système conjugué, et une stabilisation de la LUMO de 0,34 eV due au plus fort pouvoir électro-attracteur du DCVIO pour conduire à une réduction du gap HOMO-LUMO d'environ 0,5 eV. Pour un même groupe électro-attracteur, le passage du phényle au méthyle induit une légère baisse de la HOMO liée à l'effet inductif donneur du méthyle et une faible élévation de la LUMO d'environ 0,02 eV pour un gap légèrement plus large.

E. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Les propriétés optiques des molécules ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire correspondants sont rassemblés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Propriétés optiques des composés **TI-1** à **TI-4** en solution dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
TI-1	424	37 000
TI-2	548	49 000
TI-3	452	62 000
TI-4	566	71 000

La Figure 58 montre les spectres d'absorption UV-visible des thiénoindoles **TI-1** à **TI-4** en solution. On observe une large bande d'absorption dans le visible attribuée à un transfert de charge intramoléculaire pour chacun des composés. La comparaison des maxima d'absorption montre que le plus fort pouvoir électro-attracteur du groupement DCVIO provoque un décalage bathochrome d'environ 120 nm par rapport au DCV. Le passage du phényle au méthyle sur l'atome d'azote induit lui aussi un décalage bathochrome de 20 à 30 nm accompagné d'un affinement de la bande et d'une augmentation significative du coefficient d'extinction molaire. Cet affinement pourrait s'expliquer par les écarts entre les niveaux d'énergie rotationnels qui sont probablement plus faibles dans le cas du substituant méthyle. Ces résultats démontrent une fois encore que le transfert de charge est favorisé par le bloc N-méthylthiéno[2,3-b]indole et sont en accord avec les observations faites sur les rendements de synthèse et les différences dans les longueurs de liaisons calculées.

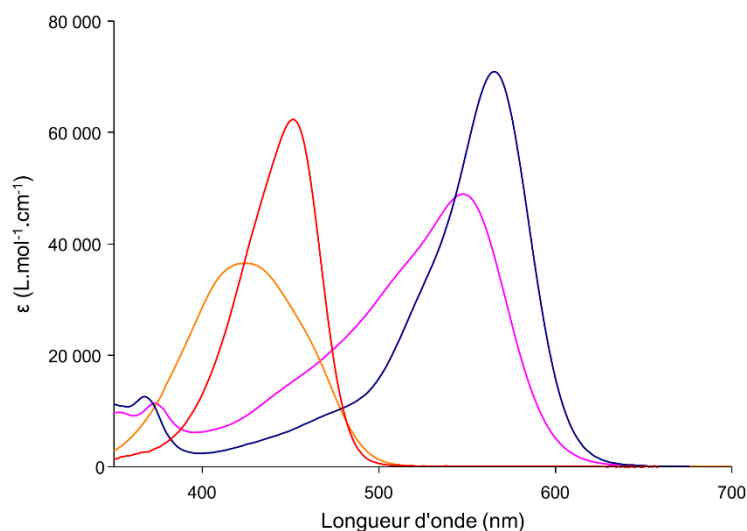


Figure 58 : Spectres UV-visible de **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé) dans CH_2Cl_2 après filtration sur Téflon 0,45 μm .

F. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques des composés **TI-1** à **TI-4** ont été déterminées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. Les données sont regroupées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (Fc^+/Fc).

Composés	E_{pc} (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa} (V vs Fc^+/Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
TI-1	-1,55*	1,15*	-6,09	-3,68	2,41
TI-2	-1,16*	1,04*	-5,95	-4,04	2,01
TI-3	-1,72*	0,97	-5,93	-3,47	2,46
TI-4	-1,29*	0,87	-5,82	-3,89	1,93

* Processus irréversible. ^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{ox}^{onset} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{red}^{onset} + 5,1)$

La Figure 59 montre les voltampérogrammes cycliques des quatre molécules. Ils présentent tous une vague de réduction irréversible avec un potentiel dépendant à la fois du groupe électro-attracteur et du substituant sur l'azote du noyau TI. Le DCVIO entraîne un déplacement important du potentiel de réduction d'environ +0,4 V. Dans une moindre mesure, le remplacement du méthyle par un phényle induit lui aussi une élévation du potentiel de réduction d'environ +0,2 V résultant du passage d'un effet inductif donneur +I à un effet mésomère accepteur -M.

Une vague d'oxydation associée à la formation d'un radical cation est aussi observée pour les quatre TI. Alors que le procédé est irréversible pour **TI-1** et **TI-2**, la substitution par le méthyle rend l'oxydation quasi réversible et abaisse le potentiel d'environ -0,2 V en raison de son effet inductif +I. En accord avec les résultats théoriques indiquant une HOMO légèrement plus haute pour les composés terminés par un groupement DCVIO, les composés **TI-2** et **TI-4** s'oxydent à des potentiels légèrement moins élevés que **TI-1** et **TI-3** respectivement. Ce résultat qui peut paraître

contre-intuitif en raison du caractère électro-attracteur plus prononcé du groupement DCVIO, s'explique en réalité par l'extension du système conjugué comparativement aux analogues DCV.

Les positions relatives des niveaux HOMO et LUMO calculées à partir des données électrochimiques sont donc en parfait accord avec les résultats obtenus par les calculs théoriques.

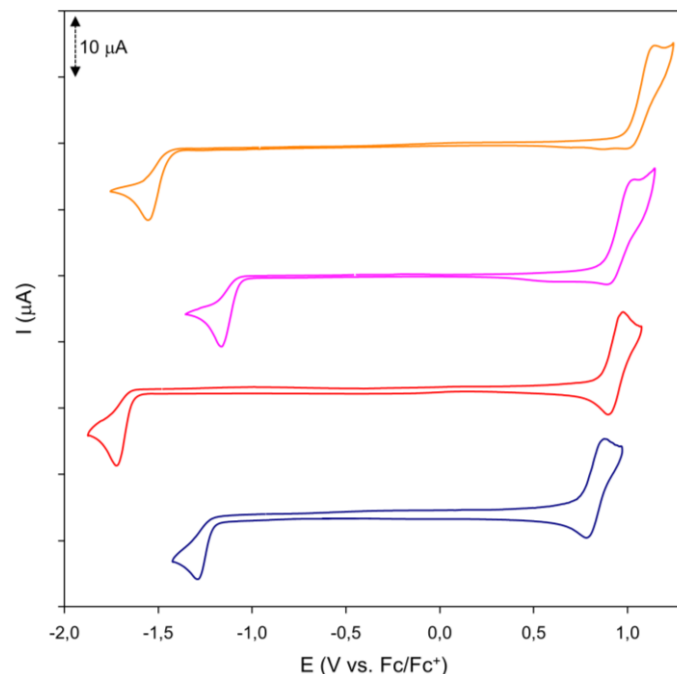


Figure 59 : Voltampérométrie cyclique de **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé) à 1 mM dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

G. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôle en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont dans un premier temps été préparés sur des substrats de verre par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible (Figure 60, gauche). Tandis que les films de **TI-2** et **TI-4** apparaissent colorés comme en solution, les composés **TI-1** et **TI-3** conduisent à des films incolores comme le suggèrent les faibles valeurs d'absorbance mesurées dans le visible.

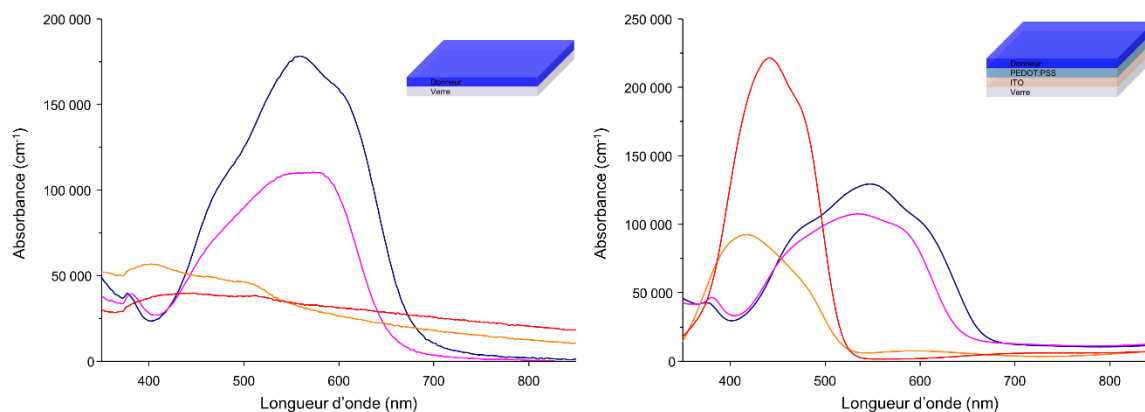


Figure 60 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre (à gauche) et sur verre/ITO/PEDOT:PSS (à droite) de **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé), l'absorbance est divisée par l'épaisseur du film en cm.

Ces résultats étonnants nous ont amené à étudier les propriétés optiques de ces matériaux à l'état solide tels qu'ils se trouvent au sein des cellules solaires. D'autres films ont donc été préparés par sublimation des dérivés TI sur des substrats de verre recouverts d'ITO sur lesquels une couche de PEDOT:PSS a été préalablement déposée (Figure 60, droite). Dans ces conditions, on retrouve une bande de transfert de charge conséquente pour **TI-1** et **TI-2** leur redonnant de l'intérêt pour l'OPV, comme pour **TI-3** et **TI-4**. Ces résultats montrent que la nature du substrat peut jouer un rôle crucial sur l'organisation moléculaire des films. Les caractéristiques des films déposés sur des substrats verre/ITO/PEDOT:PSS sont rassemblées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gap optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm) ^a	Absorbance (cm ⁻¹)	E _g (eV) ^b
TI-1	424	417	92 000	2,39
TI-2	548	534	107 000	1,93
TI-3	452	442	222 000	2,38
TI-4	566	547	129 000	1,86

^a Films de 15 nm d'épaisseur sublimés sur verre/ITO/PEDOT:PSS. ^b E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption à faible énergie déterminée par la méthode des tangentes.

Pour les quatre produits, un léger décalage hypsochrome de 10 à 20 nm des maxima d'absorption et un élargissement des bandes par rapport aux analyses en solution sont observés avec l'apparition d'épaulements attribués aux interactions π intermoléculaires à l'état solide. Les gaps optiques de ces matériaux s'échelonnent de 2,39 eV pour **TI-1** à 1,86 eV pour **TI-4** et sont en accord avec les données électrochimiques. Il est important de noter que **TI-3** possède le coefficient d'absorption le plus élevé avec 222 000 cm⁻¹.

Analysés par diffraction des rayons X, aucun de ces films de 15 nm ne présente de pics de diffraction correspondant à la couche de donneur que ce soit sur verre ou sur verre/ITO/PEDOT:PSS. Le même comportement est observé pour des films plus épais de 115 nm sur ces deux surfaces. Ce caractère très faiblement cristallin dans tous les cas, voire amorphe, suggère ici complique la rationalisation des observations faites à partir des films dont les propriétés optiques sont différentes en fonction du substrat.

H. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

En raison de la très faible solubilité des thiénoindoles **TI-2** et **TI-4**, les quatre TI ont été incorporés en tant que donneur dans des cellules solaires de type bicouche préparées par sublimation sous vide. Des cellules de 27 mm² ont été fabriquées par évaporation successives de 15 nm de donneur, 20 nm de C₆₀ et 150 nm d'aluminium sur des substrats d'ITO préalablement recouverts d'une couche de 40 nm de PEDOT:PSS.

Afin d'optimiser les performances de ces dispositifs, un recuit des cellules est nécessaire. Ce dernier affecte principalement la J_{sc} sans pour autant perturber les autres caractéristiques. La température et la durée de ces traitements thermiques ont pu être optimisées. Finalement les conditions de recuit conduisant aux meilleures performances sont de 15 min à 100°C pour **TI-1** et

TI-3, et de 5 min à 160°C pour **TI-2** et **TI-4**. Les paramètres photovoltaïques de ces cellules placées sous illumination (80 mW.cm⁻²) sont listés dans le Tableau 21.

De plus, il est à noter que ces mêmes recuits appliqués à différents stades de fabrication des cellules (après le dépôt du donneur ou après le dépôt de l'accepteur) ne conduisent qu'à une dégradation des performances liée à la fois à la forte diminution de l'absorbance (observée par spectroscopie UV-visible) et à la formation de trous dans la couche active menant à des courts-circuits après le dépôt de la cathode.

Tableau 21 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 80 mW.cm⁻².

Composé (recuit)	Epaisseur du donneur (nm) ^a	V _{oc} (V) ^b	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
TI-1 (100°C 15 min)	15	0,57	1,00	0,35	0,25	5
		<i>0,58</i>	<i>1,04</i>	<i>0,38</i>	<i>0,29</i>	
		(0,01)	(0,05)	(0,03)	(0,03)	
TI-2 (160°C 5 min)	15	0,42	0,38	0,26	0,052	4
		<i>0,42</i>	<i>0,38</i>	<i>0,27</i>	<i>0,053</i>	
		(0,01)	(0,001)	(0,003)	(0,001)	
TI-3 (100°C 15 min)	10	0,65	2,65	0,40	0,85	6
		<i>0,67</i>	<i>2,77</i>	<i>0,41</i>	<i>0,95</i>	
		(0,01)	(0,10)	(0,01)	(0,05)	
TI-3 (100°C 15 min)	15	0,69	2,92	0,40	1,00	8
		<i>0,70</i>	<i>2,89</i>	<i>0,42</i>	<i>1,06</i>	
		(0,01)	(0,11)	(0,02)	(0,04)	
TI-3 (100°C 15 min)	20	0,76	1,06	0,25	0,25	6
		<i>0,78</i>	<i>1,12</i>	<i>0,26</i>	<i>0,28</i>	
		(0,02)	(0,05)	(0,004)	(0,02)	
TI-4 (160°C 5 min)	15	0,77	1,66	0,28	0,44	3
		<i>0,80</i>	<i>1,77</i>	<i>0,29</i>	<i>0,51</i>	
		(0,02)	(0,09)	(0,01)	(0,05)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = 1,35 × 0,2 = 0,27 cm².

^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses.

Avec **TI-1**, un rendement PV moyen de 0,25% est obtenu avec une V_{oc} de 0,57 V, une J_{sc} de 1 mA/cm² et un FF de 0,35. Le passage au composé **TI-2** occasionne une chute sévère de tous les paramètres pour un rendement PV moyen de 0,05%. En revanche, remplacer le phényle de **TI-1** par le méthyle de **TI-3** induit une augmentation de la V_{oc}, une J_{sc} multipliée par trois et un FF légèrement amélioré pour atteindre un rendement PV moyen de 1%. Enfin, les cellules réalisées avec **TI-4** présentent un rendement de 0,44% qui, comparativement à **TI-1**, peut s'expliquer par

les effets combinés d'une amélioration de la V_{oc} et de la J_{sc} liés à la substitution N-méthyl et d'une baisse du FF associé au DCVIO.

En raison des performances supérieures enregistrées avec **TI-3**, des cellules ont été réalisées avec des couches de donneur plus fines (10 nm) et plus épaisses (20 nm) pour conduire à des rendements de photoconversion respectifs de 0,85% et 0,25%. Ainsi, il semble que l'épaisseur idéale de la couche de **TI-3** se situe entre 10 et 15 nm.

La Figure 61 montre les courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches pour les quatre TI ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). Les spectres EQE révèlent des maxima autour de 340-360 nm assimilé à la contribution du C_{60} avec des photoréponses maximales de 24%, 9%, 34% et 19% pour les cellules préparées à partir de **TI-1**, **TI-2**, **TI-3** et **TI-4** respectivement. Logiquement, la bande correspondant à la contribution du donneur est pratiquement absente pour le composé le moins performant **TI-2**. On retrouve les participations de **TI-1** et **TI-3** entre 400 et 520 nm avec un maximum de 15% pour ce dernier. Enfin, la contribution de **TI-4** est bien visible avec une large bande s'étendant de 500 à 650 nm pour une photoréponse maximum de 9%.

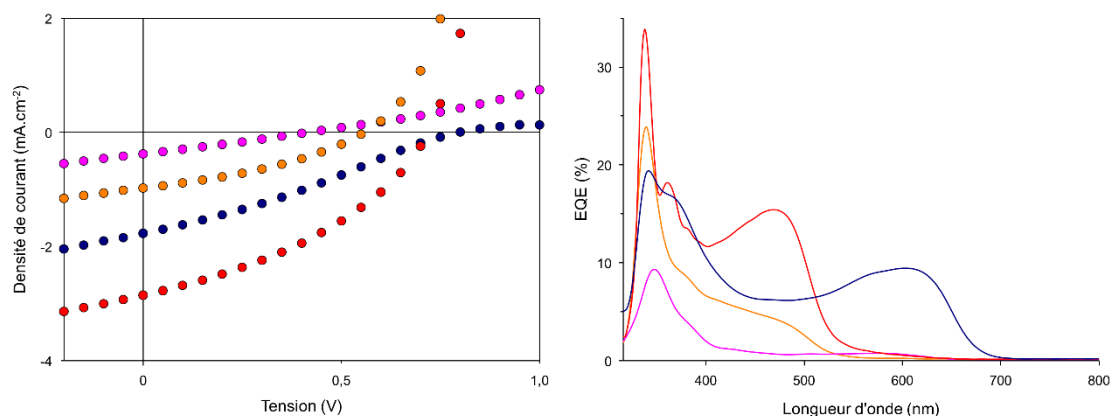


Figure 61 : Courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/donneur (15 nm)/ C_{60} (20 nm)/Al (150 nm) sous illumination (80 mW.cm^{-2}) après traitements thermiques (à gauche) et efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite) pour **TI-1** (orange), **TI-2** (rose), **TI-3** (rouge) et **TI-4** (bleu foncé).

La mobilité des trous (μ_h) des TI a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) sur des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au (Figure 62). Les valeurs obtenues pour les thiénoindoles **TI-1** et **TI-3** sont du même ordre de grandeur, respectivement $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En revanche, les mobilités des composés **TI-2** et **TI-4** constitués du motif DCVIO sont moins bonnes avec respectivement $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un à deux ordres de grandeur inférieurs aux deux TI précédents.

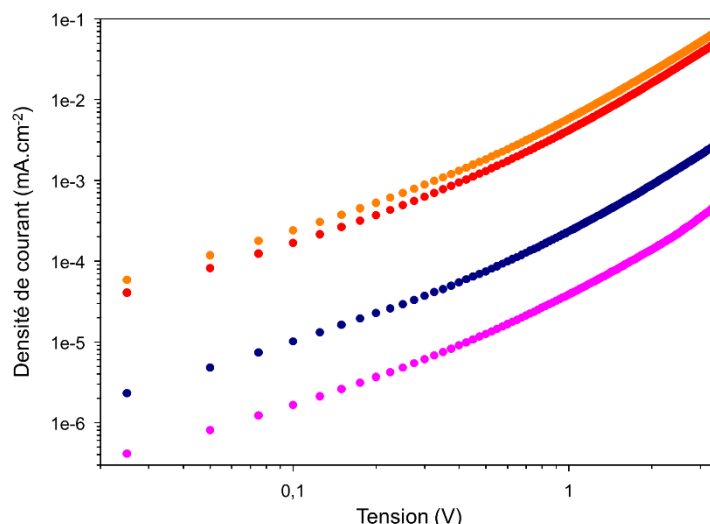


Figure 62 : Mobilité des trous en régime SCLC : $\mu_h(\text{TI-1}) = 3,0.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ (orange) ; $\mu_h(\text{TI-2}) = 1,9.10^{-7} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ (rose) ; $\mu_h(\text{TI-3}) = 2,2.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ (rouge) ; $\mu_h(\text{TI-4}) = 1,2.10^{-6} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ (bleu foncé). Architecture des dispositifs de mesure : ITO/PEDOT:PSS/donneur (115 nm)/Au (100 nm).

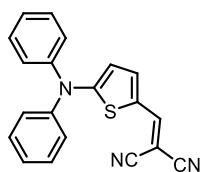
I. Conclusion

La synthèse de quatre molécules *push-pull* de taille réduite a été mise au point en peu d'étapes avec de bons rendements à partir de dérivés du thiéno[2,3-b]indole (TI) jouant le rôle de blocs électro-donneurs. Les composés cibles se différencient par la nature du substituant introduit sur l'atome d'azote du bloc TI, soit une chaîne méthyle ou un noyau aromatique phényle, et par celle du bloc électro-attracteur, soit une unité dicyanovinyle ou dicyanovinylindanone. Finalement, la molécule de type *push-pull* basée sur le noyau thiéno[2,3-b]indole la plus légère de la série, **TI-3** ($M = 263.3 \text{ g/mol}$), possédant un substituant N-méthyl et le bloc électro-accepteur dicyanovinyle, est aussi la plus performante. Elle possède en effet le coefficient d'absorption à l'état solide le plus élevé et une relativement bonne mobilité des charges positives. Il s'agit à l'heure actuelle du plus petit *push-pull* à franchir la barre des 1% de rendement PV.

Compte-tenu de ce résultat et du fait du potentiel d'oxydation élevé des composés de cette série se traduisant par un niveau HOMO trop profond (-5,8 à -6,1 eV) par rapport au niveau de l'anode d'ITO recouverte de PEDOT:PSS ($W = -5,10 \text{ eV}$), la seconde partie de ce chapitre s'attachera à la préparation d'analogues de **TI-3** étendus en insérant un espaceur conjugué entre le bloc électro-donneur TI et le bloc électro-attracteur DCV. Cette modification structurale devrait induire une élévation du niveau HOMO.

Par ailleurs, si on cherche à analyser l'effet de la rigidification introduite au sein des molécules dérivées du noyau TI, on peut comparer les performances de la molécule **TI-1** à celles du composé **DA-3** non rigide déjà décrit (Figure 63).^{146b} Présentant un maximum d'absorption en solution à 473 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $54\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, le bloc N,N-diphénylthiophén-2-amine apparaît comme un meilleur groupement électro-donneur que le N-phényl-thiéno[2,3-b]indole. Incorporé dans des cellules bicouches d'architecture ITO/PEDOT:PSS/donneur (20 nm)/C₆₀ (30 nm)/Al (100 nm), le composé **DA-3** permet d'atteindre un rendement PV maximum de 1,92% après un recuit de 10 min à 110°C. Dans le cas de **TI-1**, la rigidification n'induit pas seulement la planéité de système, mais bien la formation d'un nouveau noyau aromatique, le thiéno[2,3-b]indole, tandis que l'unité phényle pendante subit un

changement significatif de conformation. Le doublet de l'azote participe à l'aromaticité de l'hétérocycle et se retrouve donc moins disponible, défavorisant le transfert de charge interne.



DA-3

$$\lambda_{\max} = 473 \text{ nm (54 000 L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

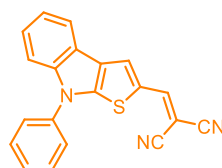
$$V_{\text{oc}} = 0,65 \text{ V}$$

$$J_{\text{sc}} = 6,80 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$\text{FF} = 0,39$$

$$\eta = 1,92\%$$

$$\mu_{\text{h}} = \text{non déterminée}$$



TI-1

$$\lambda_{\max} = 424 \text{ nm (37 000 L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

$$V_{\text{oc}} = 0,58 \text{ V}$$

$$J_{\text{sc}} = 1,04 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$\text{FF} = 0,38$$

$$\eta = 0,29\%$$

$$\mu_{\text{h}} = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Figure 63 : Comparaison des performances des composés push-pull **DA-3** et **TI-1**.

Sur la base de cette comparaison et des bonnes performances du composé **TI-3**, il serait intéressant de synthétiser l'analogue non rigide de **TI-3**, de l'évaluer en OPV et aussi de déterminer ses propriétés de transport de trou. Ce dernier point permettrait d'étudier l'impact du noyau TI N-méthylé sur le transport de charge.

Cette discussion étant faite, il reste hasardeux à ce stade de tirer des conclusions générales à partir de cas particuliers. Nous verrons en effet dans les paragraphes suivants que les dérivés *push-pull* du TI peuvent constituer de très bons matériaux donneurs en OPV.

III. Molécules *push-pull* étendues dérivées du thiéno[2,3-b]indole

Malgré les rendements de photoconversion modestes obtenus avec le composé **TI-3** basé sur le noyau N-méthylthiéno[2,3-b]indole, les propriétés optiques et la mobilité des trous intéressantes pour une si petite molécule nous ont poussé à étendre le système conjugué de ce dérivé. Pour ce faire, trois espaceurs π -conjugués ont été insérés entre le motif TI et le DCV : un thiophène, un bithiophène et un cyclopentadithiophène (CPDT) menant respectivement aux composés **TI-5**, **TI-6** et **TI-7** (Figure 64). Les propriétés de ces nouvelles molécules seront comparées à celles du composé plus court **TI-3** dans cette partie.

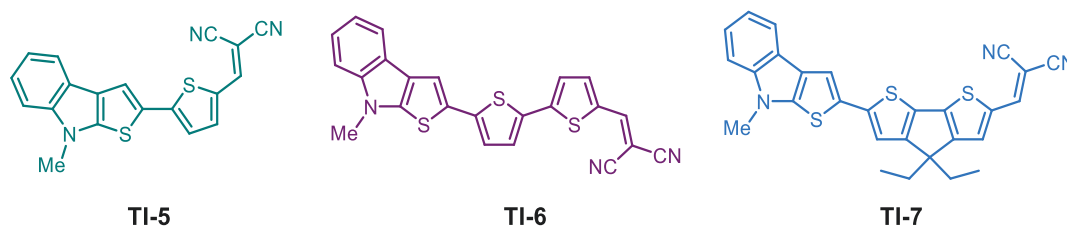


Figure 64 : Structures des molécules *push-pull* **TI-5** à **TI-7**.

A. Synthèse

Les trois thiénoindoles étendus ont été préparés en suivant une même stratégie de synthèse (Schéma 9).

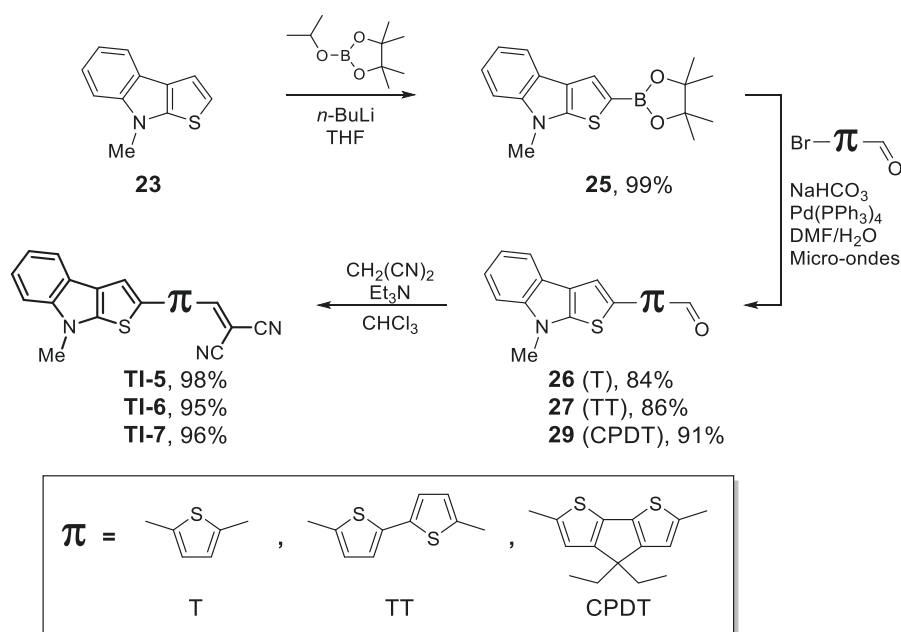


Schéma 9 : Synthèse des thiénoindoles étendus.

La première étape consiste à introduire un atome de bore sur le thiénoindole **23** afin d'envisager un couplage carbone-carbone de type Suzuki. Le noyau thiénoindole étant sensible au milieu acide, un groupement boronate a été préféré à un acide boronique puisque la formation de ce dernier passe par l'hydrolyse d'un dialkoxyborane intermédiaire en présence de HCl. Le dérivé **25** est donc synthétisé *via* la déprotonation du thiénoindole **23** par le *n*-BuLi suivie d'une addition-élimination sur un dioxaborolane. Cet ester boronique peut ensuite être engagé dans un

couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes avec différents aldéhydes bromés pour conduire respectivement aux composés **26-29**. Si les bromo-aldéhydes du thiophène et du bithiophène sont commerciaux, le troisième est préparé par bromation de l'aldéhyde du CPDT **13** (Schéma 6 page 75, détails en partie expérimentale). Finalement, une condensation de Knoevenagel avec le malononitrile permet d'obtenir les thiénoindoles étendus ciblés **TI-5** à **TI-7**. Les trois thiénoindoles étendus **TI-5**, **TI-6** et **TI-7** sont synthétisés avec des rendements globaux respectifs de 70%, 70% et 36%.

B. Modélisation moléculaire

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les thiénoindoles **TI-5** à **TI-7** et comparés aux résultats précédemment obtenus pour **TI-3**. L'optimisation géométrique puis le calcul des représentations orbitales ont été réalisés avec Gaussian 09 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (Figure 65).

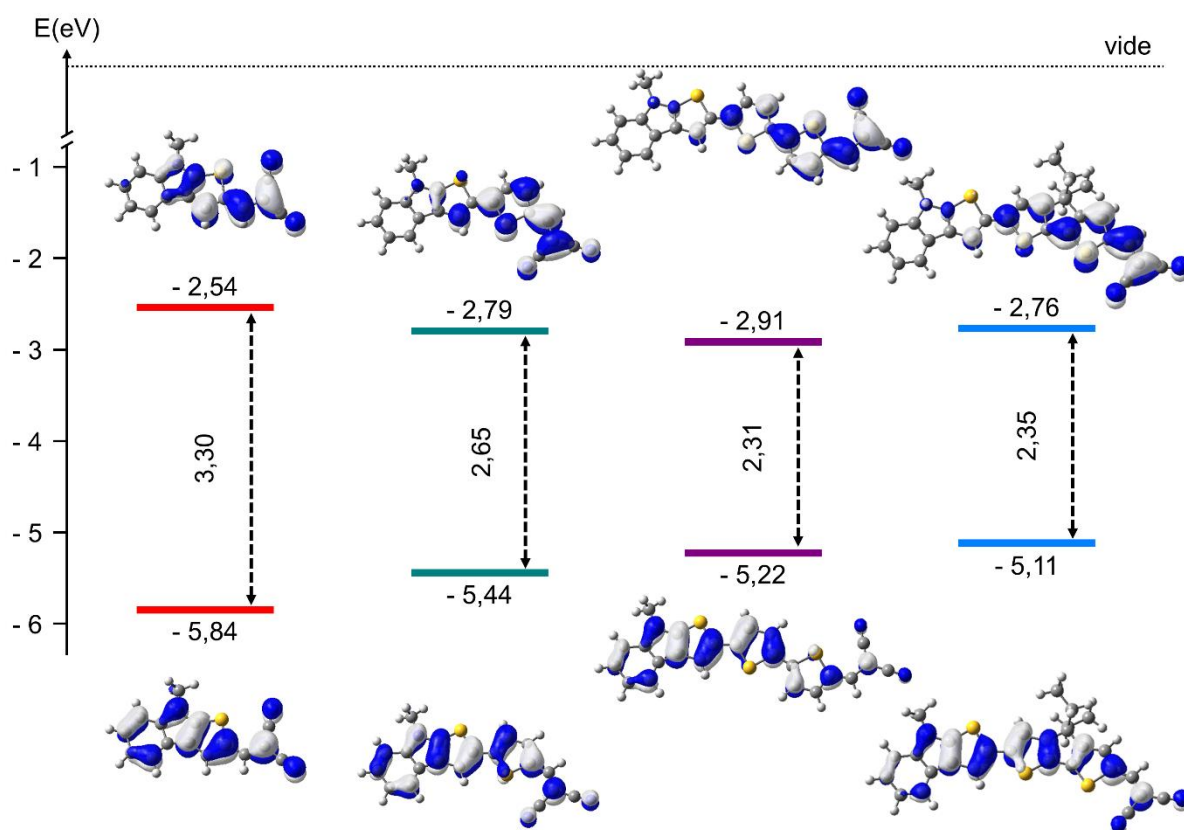


Figure 65 : Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **TI-3** (rouge), **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) et représentation de leurs orbitales calculées après optimisation géométrique par le programme Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

L'étude de la localisation des orbitales montre que la HOMO recouvre la totalité du système π du composé **TI-5** avec néanmoins des coefficients plus faibles sur le groupement DCV que pour **TI-3**. Sur **TI-6**, la HOMO est toujours présente du noyau TI au DCV avec de nouveau des coefficients qui diminuent sur le DCV avec l'allongement de l'espaceur. La HOMO de **TI-7** recouvre elle aussi l'ensemble de la molécule avec cette fois-ci un coefficient plus important au niveau du DCV démontrant l'amélioration de la conjugaison avec la rigidification de l'espaceur. La LUMO est

quant à elle principalement localisée sur l'espaceur ainsi que sur le groupement DCV et recouvre de moins en moins le noyau TI à mesure que la molécule s'étend.

L'allongement du système conjugué de **TI-3** d'un thiophène (**TI-5**) puis de deux thiophènes (**TI-6**) induit une diminution du gap de 0,65 eV et 0,34 eV respectivement. Ce rétrécissement est à la fois dû à une élévation du niveau HOMO de 0,4 eV puis 0,2 eV et à une stabilisation du niveau LUMO de 0,25 puis 0,1 eV. Ainsi l'ajout d'un second thiophène a deux fois moins d'impact que le premier. La rigidification de l'espaceur bithiophène dans **TI-7** provoque une élévation simultanée des niveaux HOMO et LUMO de 0,1 eV et 0,15 eV respectivement par rapport à **TI-6**.

L'augmentation du nombre de doubles liaisons de **TI-3** à **TI-5** puis à **TI-6** via l'ajout de motifs thiophène entraîne ainsi à la fois l'élévation du niveau HOMO et la baisse du niveau LUMO dû au nombre croissant d'orbitales moléculaires en interactions. La rigidification de l'espaceur bithiophène impose un angle de 0° entre les thiophènes dans **TI-7** ce qui améliore le recouvrement des orbitales p_z , alors parallèles entre elles, et induit aussi une élévation du niveau HOMO. L'effet inductif +I du pont alkyle enrichit la molécule en électrons et pourrait expliquer la diminution de son affinité électronique. Son niveau LUMO est donc plus haut que celui de **TI-6**.

C. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Ces trois molécules présentent des solubilités limitées. Néanmoins, leurs propriétés optiques ont pu être caractérisées par spectroscopie UV-visible en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire correspondants sont rassemblés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Propriétés optiques des composés **TI-3**, **TI-5**, **TI-6** et **TI-7** en solution dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
TI-3	452	62 000
TI-5	526	52 000
TI-6	539	44 000
	373	18 000
TI-7	570	67 000
	381	10 000

La Figure 66 montre les spectres d'absorption UV-visible des thiénoindoles **TI-3** et **TI-5** à **TI-7** en solution. Pour chacun des composés, on observe une large et intense bande d'absorption dans le visible attribuée à un transfert de charge intramoléculaire ainsi qu'une bande de faible intensité à haute énergie pour **TI-6** et **TI-7** liée à la présence des espaceurs bithiophène et CPDT. Les maxima d'absorption sont décalés vers les grandes longueurs d'onde à mesure que le système conjugué est étendu (**TI-3**, **TI-5** et **TI-6**) et rigidifié (**TI-7**). De **TI-3** à **TI-5** les coefficients d'extinction molaire diminuent tandis que les bandes s'élargissent probablement en raison de l'augmentation du nombre de niveaux rotationnels et donc de transitions électroniques. L'insertion d'un thiophène induit ainsi un décalage bathochrome de 74 nm (**TI-5**). L'ajout du second thiophène provoque un décalage bathochrome beaucoup moins marqué de 13 nm (**TI-6**). On retrouve bien

ici l'évolution prévue par la théorie. Le pontage du bithiophène de **TI-6** pour former l'unité CPDT de **TI-7** conduit à un déplacement bathochrome du λ_{\max} de 31 nm traduisant la meilleure délocalisation électronique. De plus, la transformation de **TI-6** à **TI-7** provoque aussi une augmentation du coefficient d'extinction molaire.

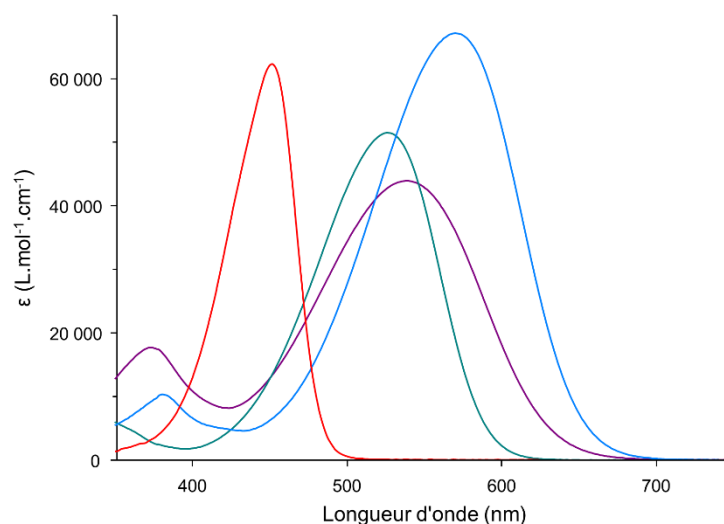


Figure 66 : Spectres UV-visible de **TI-3** (rouge), **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) dans CH_2Cl_2 après filtration sur Téflon 0,45 μm .

D. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques des composés **TI-5** à **TI-7** ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) et comparées à celles de **TI-3** (Tableau 23).

Tableau 23 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (Fc^+/Fc).

Composés	E_{pc} (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^1 (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^2 (V vs Fc^+/Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
TI-3	-1,72*	0,97	-	-5,93	-3,47	2,46
TI-5	-1,53*	0,60	-	-5,56	-3,70	1,86
TI-6	-1,45*	0,43	0,90	-5,39	-3,90	1,49
TI-7	-1,45*	0,43	0,83	-5,39	-3,96	1,43

* Processus irréversible. ^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 5,1)$

La Figure 67 montre les voltampérogrammes des trois thiénoindoles étendus enregistrés dans le dichlorométhane en présence de Bu_4NPF_6 comme électrolyte support. Ils présentent tous une vague de réduction irréversible et une vague d'oxydation réversible associée à la formation d'un radical cation stable. De **TI-3** à **TI-6**, l'insertion progressive d'unités thiophène va stabiliser de mieux en mieux la forme radical cation et se traduire par la diminution du potentiel du processus d'oxydation. Une seconde vague d'oxydation réversible est aussi observée pour les molécules **TI-6** et **TI-7**. Dans ces cas, le premier processus d'oxydation se produit en effet à faible potentiel ($E_{\text{pa}} = 0,43$ vs Fc^+/Fc). La présence respective des espaceurs bithiophène et CPDT, ainsi que l'effet inductif +I des chaînes éthyles dans le cas de **TI-7**, contribue à stabiliser la seconde charge positive à un potentiel accessible.

L'évolution des niveaux HOMO et LUMO pour cette série de quatre TI est en accord avec la théorie. Une élévation de la HOMO s'opère de **TI-3** à **TI-7** alors que la LUMO est abaissée de **TI-3** à **TI-6**. De **TI-6** à **TI-7** on observe en revanche une augmentation du niveau LUMO.

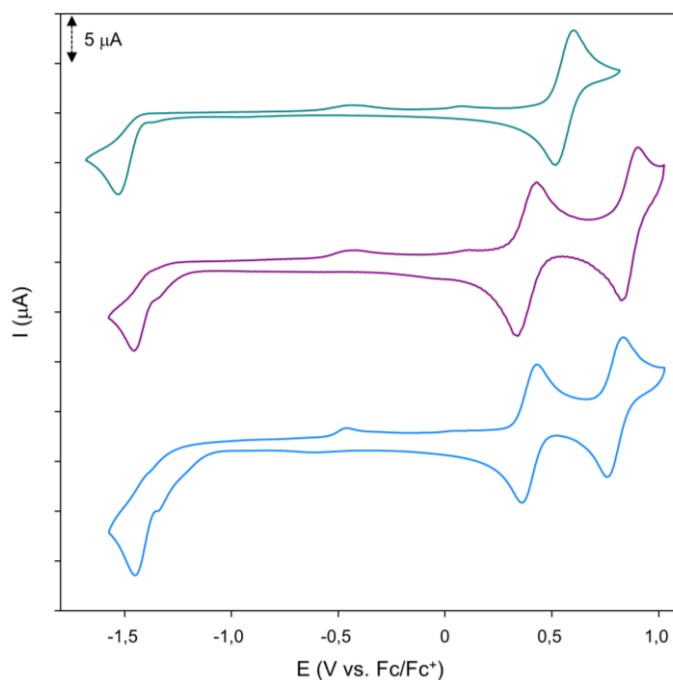


Figure 67 : Voltampérométrie cyclique de **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) à saturation dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

E. Analyses thermiques

Les températures de fusion et de décomposition ont été analysées respectivement par DSC et par ATG sous atmosphère d'azote avec une rampe de 5°C/min (Figure 68). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Températures de fusion et de décomposition des thiénoindoles **TI-3**, **TI-5**, **TI-6** et **TI-7**.

Composé	T_f (°C) ^a	T_d (°C) ^b
TI-3	217	233
TI-5	235	303
TI-6	236	339
TI-7	305	338

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

Les thiénoindoles étendus sont stables jusqu'à 300°C. Les températures de fusion et de décomposition sont croissantes avec l'allongement et la rigidification du système conjugué avec par ailleurs une décomposition se produisant à environ 340°C pour les composés **TI-6** et **TI-7**.

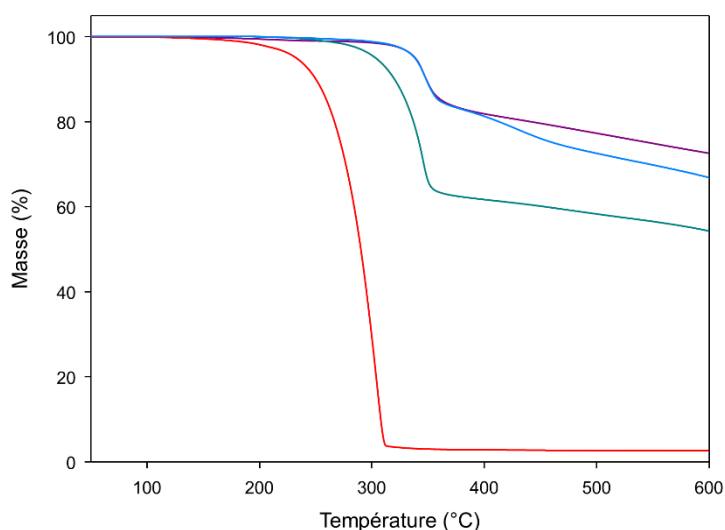


Figure 68 : Courbes ATG des thiénoindoles **TI-3** (rouge), **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous flux d'azote.

F. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôle en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont été préparés sur des substrats de verre et verre/ITO/PEDOT:PSS par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Le support n'ayant cette fois quasiment pas d'impact sur les propriétés optiques des thiénoindoles **TI-5**, **TI-6** et **TI-7** à l'état solide, seuls les résultats obtenus sur verre/ITO/PEDOT:PSS sont présentés (Figure 69). Les données sont rassemblées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gap optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm) ^a	Absorbance (cm ⁻¹)	E _g (eV) ^b
TI-3	452	442	222 000	2,38
TI-5	526	543	139 000	1,88
TI-6	539	573	129 000	1,72
TI-7	570	584	196 000	1,76

^a Films de 15 nm d'épaisseur sublimés sur verre/ITO/PEDOT:PSS. ^b E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption déterminée par la méthode des tangentes.

Un léger déplacement bathochrome des maxima d'absorption d'environ 15 à 30 nm et un élargissement des bandes par rapport aux spectres enregistrés en solution sont observés pour **TI-5**, **TI-6** et **TI-7**. Les coefficients d'absorption évoluent dans le même sens qu'en solution. Les gaps optiques des matériaux diminuent avec l'allongement du système π tandis que **TI-7** possède un gap un peu supérieur à celui de **TI-6**.

Analysés par diffraction des rayons X, aucun de ces films de 15 nm ne présente de pics de diffraction que ce soit sur verre ou sur verre/ITO/PEDOT:PSS. Le même comportement est observé pour des films plus épais de 115 nm sur ces deux surfaces.

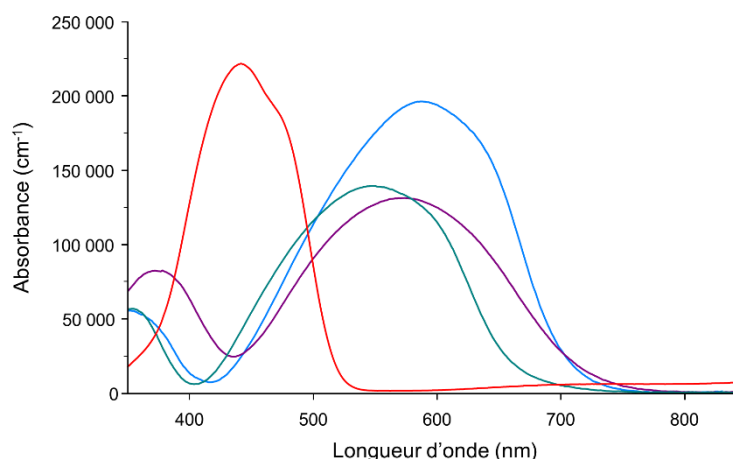


Figure 69 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre/ITO/PEDOT:PSS de **TI-3** (rouge), **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) représentant l'absorbance divisée par l'épaisseur en cm en fonction de la longueur d'onde.

G. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

Les trois thiénoindoles étendus ont été incorporés en tant que donneur dans des cellules solaires de type bicouche préparées par sublimation sous vide reprenant à l'identique l'architecture des dispositifs utilisés pour **TI-1** à **TI-4**. Les performances ont une nouvelle fois pu être améliorées grâce à des recuits sur les cellules permettant d'améliorer la J_{sc} et le FF sans toucher à la V_{oc} . Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs placés sous illumination (80 mW.cm^{-2}) sont listés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairciment de 80 mW.cm^{-2} .

Composé (recuit) ^a	V_{oc} (V) ^b	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	Nombre de cellules
TI-3 (100°C 15 min)	0,69	2,92	0,40	1,00	8
	<i>0,70</i>	<i>2,89</i>	<i>0,42</i>	<i>1,06</i>	
	(0,01)	(0,11)	(0,02)	(0,04)	
TI-5 (120°C 15 min)	0,68	7,02	0,47	2,85	9
	<i>0,70</i>	<i>7,17</i>	<i>0,50</i>	<i>3,13</i>	
	(0,01)	(0,16)	(0,02)	(0,17)	
TI-6 (140°C 15 min)	0,45	4,17	0,43	1,01	11
	<i>0,45</i>	<i>4,32</i>	<i>0,47</i>	<i>1,15</i>	
	(0,07)	(0,21)	(0,03)	(0,11)	
TI-7 (160°C 10 min)	0,66	3,34	0,47	1,31	11
	<i>0,67</i>	<i>3,67</i>	<i>0,52</i>	<i>1,61</i>	
	(0,01)	(0,28)	(0,05)	(0,20)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = $1,35 \times 0,2 = 0,27 \text{ cm}^2$. ^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses.

Un rendement moyen de photoconversion de 2,85% avec un maximum à 3,13% est atteint avec **TI-5**. Une comparaison avec le thiénoindole court **TI-3** montre que l'ajout de l'espaceur thiophène ne modifie pas la V_{oc} mais multiplie la J_{sc} par deux et améliore le FF. En revanche, le passage de **TI-5** à **TI-6** occasionne une chute de tous les paramètres avec notamment une V_{oc} basse de 0,45 V pour un rendement PV moyen de 1%. Le pontage de l'espaceur permet de retrouver une V_{oc} correcte de 0,66 V tandis que la J_{sc} continue de baisser pour donner un rendement de photoconversion moyen de 1,31% pour les cellules basées sur **TI-7**.

La Figure 70 montre les courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches pour les trois TI étendus ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). Les photoréponses maximales de 87% (**TI-5**) 71% (**TI-6**) et 67% (**TI-7**) autour de 340-350 nm correspondent à la contribution du C_{60} . La large bande s'étendant de 450 à 650 nm et correspondant à l'absorption des donneurs présente une photoréponse maximum de 60% à 545 nm pour **TI-5**, de 24% à 540 nm pour **TI-6** et de 19% à 580 nm pour **TI-7**. Ceci est en accord avec la valeur de J_{sc} plus élevée enregistrée pour les dispositifs basés sur **TI-5** et illustre bien la capacité supérieure de ce composé à convertir efficacement les photons en courant électrique.

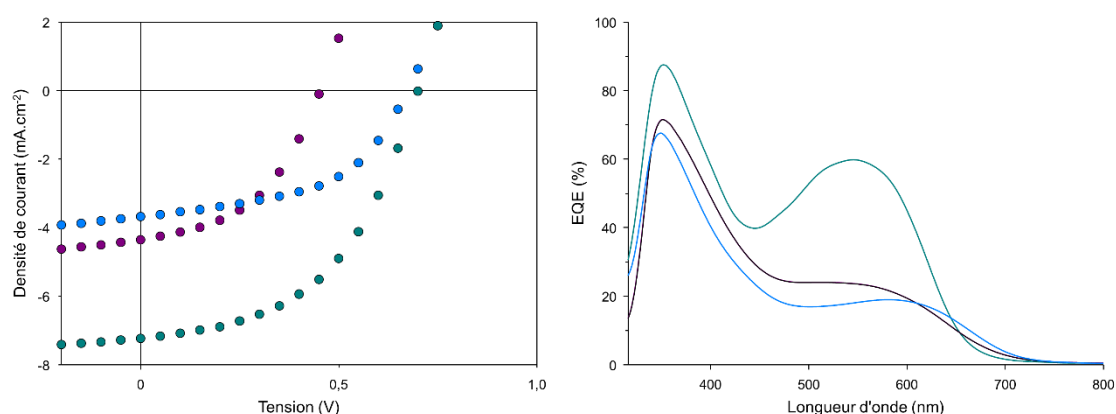


Figure 70 : Courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/donneur (15 nm)/ C_{60} (20 nm)/Al (150 nm) sous illumination (80 mW.cm^{-2}) après traitements thermiques (à gauche) et efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique pour **TI-5** (vert), **TI-6** (violet) et **TI-7** (bleu) (à droite).

La mobilité des trous (μ_h) de **TI-5**, **TI-6** et **TI-7** a été estimée par la méthode de conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) sur des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/donneur/Au et comparée à celle de **TI-3** (Figure 71). Les valeurs obtenues pour trois des quatre composés sont proches, de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour **TI-3**, **TI-5** et **TI-7**. Cependant, la mobilité des charges positives est supérieure d'un ordre de grandeur dans le cas du composé **TI-6** pour atteindre $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Malgré cette valeur relativement élevée, les performances photovoltaïques de **TI-6** sont pour le moment décevantes.

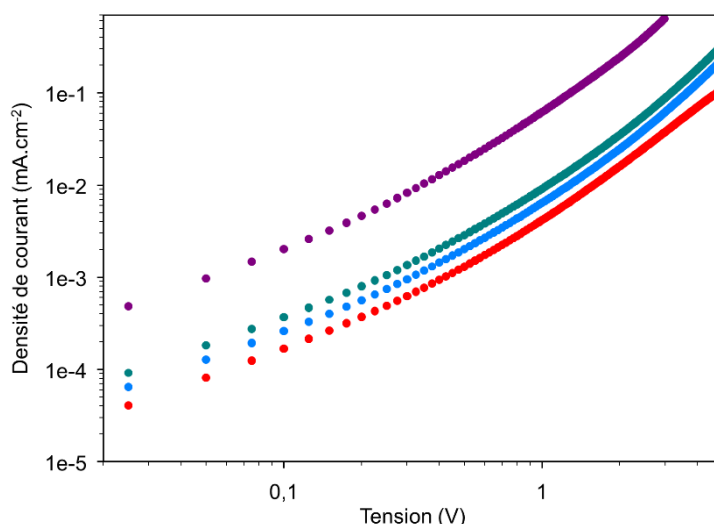


Figure 71 : Mobilité des trous en régime SCLC : $\mu_h(\text{TI-3}) = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (rouge) ; $\mu_h(\text{TI-5}) = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (vert) ; $\mu_h(\text{TI-6}) = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (violet) ; $\mu_h(\text{TI-7}) = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (bleu). Architecture des dispositifs de mesure : ITO/PEDOT:PSS/donneur (115 nm)/Au (100 nm).

H. Conclusion

Malgré un rendement de photoconversion initialement modeste mais prometteur de 1% pour la petite molécule de type *push-pull* **TI-3**, l'extension du système conjugué par l'ajout d'un motif thiophène a permis d'améliorer les propriétés optiques de la molécule sans toutefois diminuer la mobilité des trous au sein du matériau. Les cellules solaires organiques de type bicouche construites à partir de **TI-5** se sont avérées efficaces avec des rendements dépassant les 3%.

Utilisés comme matériaux donneurs au sein de cellules bicouches, les composés **TI-6** et **TI-7** quant à eux ne parviennent pas à convertir aussi efficacement les photons incidents en courant électrique comme le montrent les caractéristiques $J(V)$ et les EQE des dispositifs correspondants. Ceci demeure difficilement explicable au regard de leurs propriétés d'absorption à l'état solide et des valeurs de mobilité des trous identiques ou supérieures à celles de **TI-5**.

Une nouvelle étude débutera sous peu avec l'équipe de B. Geffroy de l'Ecole Polytechnique afin d'incorporer le thiénoindole étendu **TI-5** dans des cellules solaires hybrides préparées par co-évaporation graduelle avec du C_{60} , comme cela a déjà été le cas avec le quaterthiophène **4T-3**.

Chapitre 4 :
Systèmes conjugués symétriques
à cœur électro-attracteur

I. Introduction

De par leur caractère électro-donneur et leurs propriétés de transport de trous, la triphénylamine (TPA) et ses dérivés ont été intensément utilisés dans des composés *push-pull* pour l'élaboration de matériaux actifs en OPV.^{205,131e} Parmi les différentes architectures moléculaires décrites dans la littérature, on rencontre des systèmes conjugués symétriques à cœur électro-attracteur (Figure 72).

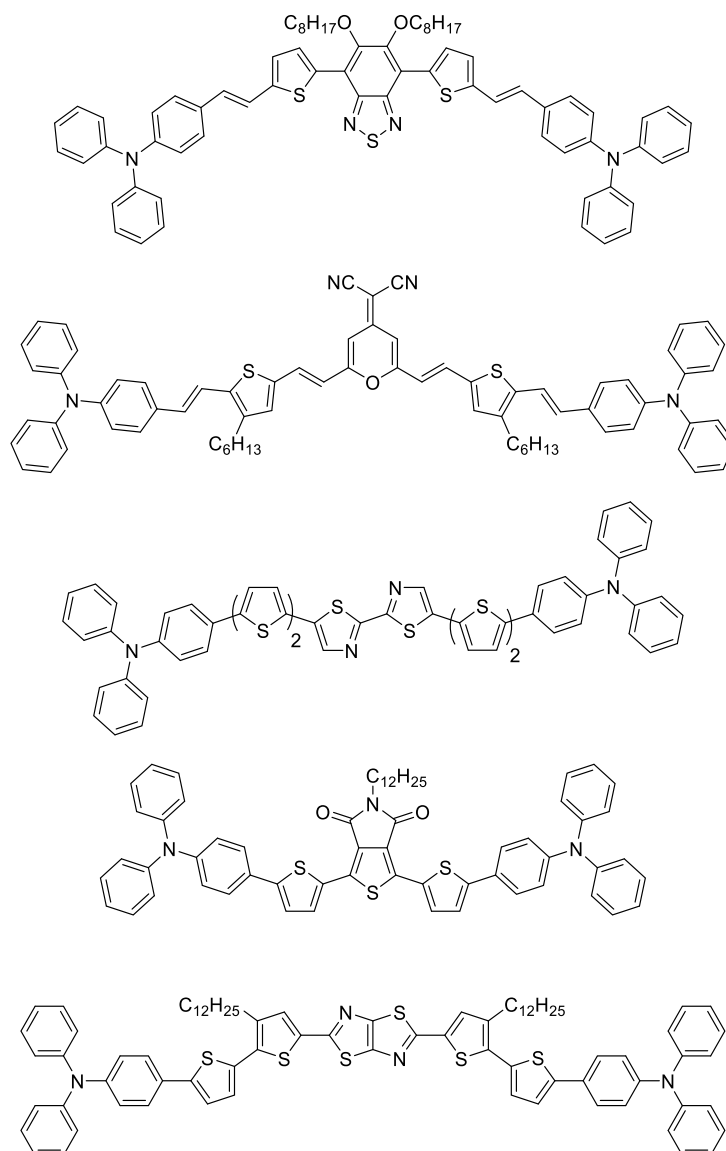


Figure 72 : Exemples de systèmes conjugués symétriques à cœur électro-attracteur rencontrés en OPV.

Le groupe de Li a développé de nombreuses molécules de ce type à base du cœur 2,1,3-benzothiadiazole fonctionnalisé de part et d'autre par des unités TPA connectées grâce à des

²⁰⁵ Z. Ning, H. Tian, *Chem Comm*, **2009**, 5483-5495.

espaceurs conjugués plus ou moins étendus.²⁰⁶ Des cellules BHJ réalisées avec le PC₇₁BM permettent d'obtenir des rendements PV de 2%. La substitution de l'unité 2,1,3-benzothiadiazole par des chaînes alcoxy permet d'améliorer significativement les performances PV puisque des cellules BHJ avec le PC₆₁BM comme matériau accepteur peuvent atteindre une efficacité de 3,85%.²⁰⁷

Le même groupe s'est aussi intéressé au cœur central accepteur (dicyanométhylène)-pyrane.²⁰⁸ Un rendement PV de 2,10% est enregistré pour une cellule BHJ réalisé avec ce type de composé et le PC₇₁BM comme accepteur. Les motifs électro-déficients bisthiazole et thiéno[3,4-c]pyrole-4,6-dione ont également été insérés entre des blocs dérivés de TPA pour des efficacités supérieures s'échelonnant de 2% à plus de 3%.²⁰⁹ Enfin, parmi les réalisations notables, les molécules à base de thiazolothiazole associées au PC₇₁BM permettent d'élaborer des cellules BHJ présentant des efficacités jusqu'à 3,89%.²¹⁰

Notre équipe s'est elle aussi intéressée à la fonctionnalisation par des unités TPA de nouveaux groupes électro-déficients pour l'OPV tels que le tétracyanobuta-1,3-diène²¹¹ et le diiminofumaronitrile (Figure 73).²¹² Dans les deux cas, des cellules bicouches réalisées avec du C₆₀ comme matériau accepteur produisent des rendements PV atteignant 1,1%.

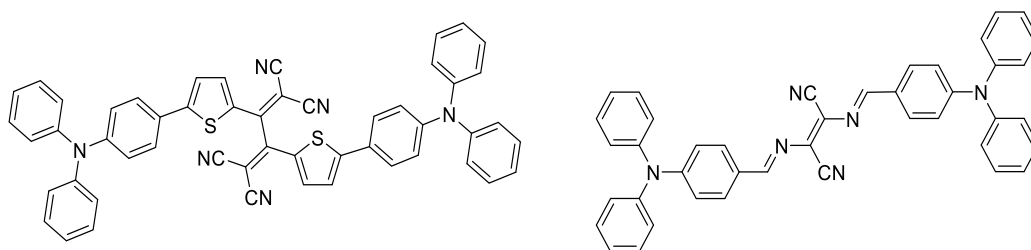


Figure 73 : Exemples de systèmes conjugués pour l'OPV basés sur les motifs centraux tétracyanobuta-1,3-diène (à gauche) et diiminofumaronitrile (à droite).

Afin de diminuer le gap de ces matériaux, Wong *et coll.* ont travaillé sur l'incorporation d'une unité rigide, le fluorène, entre les blocs riches en électrons et le groupement électro-

²⁰⁶ (a) C. He, Q. He, Y. He, Y. Li, F. Bai, C. Yang, Y. Ding, L. Wang, J. Ye, *Sol Energ Mat Sol C*, **2006**, *90*, 1815–1827. (b) C. He, Q. He, Y. Yi, G. Wu, F. Bai, Z. Shuai, Y. Li, *J Mater Chem*, **2008**, *18*, 4085–4090. (c) G. Zhao, G. Wu, C. He, F.-Q. Bai, H. Xi, H. X. Zhang, Y. Li, *J Phys Chem C*, **2009**, *113*, 2636–2642. (d) H. Shang, H. Fan, Q. Shi, S. Li, Y. Li, X. Zhan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2010**, *94*, 457–464. (e) D. Deng, Y. Yang, J. Zhang, C. He, M. Zhang, Z. G. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, *Org Electron*, **2011**, *12*, 614–622.

²⁰⁷ S. Zeng, L. Yin, C. Ji, X. Jiang, K. Li, Y. Li, Y. Wang, *Chem Commun*, **2012**, *48*, 10627–10629.

²⁰⁸ J. Zhang, G. Wu, C. He, D. Deng, Y. Li, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 3768–3774.

²⁰⁹ (a) Y. Lin, P. Cheng, Y. Liu, X. Zhao, D. Li, J. Tan, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *99*, 301–307. (b) Y. Lin, P. Cheng, Y. Liu, Q. Shi, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Org Electron*, **2012**, *13*, 673–680.

²¹⁰ P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org Electron*, **2013**, *14*, 599–606.

²¹¹ A. Leliege, P. Blanchard, T. Rousseau, J. Roncali, *Org Lett*, **2011**, *13*, 3098–3101.

²¹² V. Jeux, O. Segut, D. Demeter, T. Rousseau, M. Allain, C. Dalinot, L. Sanguinet, P. Leriche, J. Roncali, *Dyes Pigments*, **2015**, *113*, 402–408.

attracteur d'une molécule symétrique (Figure 74).²¹³ Cette structure moléculaire facilite le transfert de charge intramoléculaire et prodigue à la molécule une large bande d'absorption de 400 à 700 nm. Les cellules solaires organiques de 1 mm² de type HHJ préparées par sublimation sous vide où cette molécule est utilisée en tant que matériau donneur avec le C₆₀ comme accepteur atteignent un rendement maximum de 3,12% (architecture : ITO/MoO₃ (30 nm)/donneur (3 nm)/donneur:C₆₀ 1:1 (35 nm)/C₆₀ (10 nm)/bathocuproïne (10 nm)/Ag (120 nm).

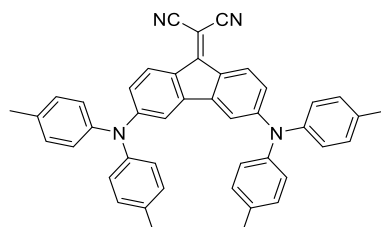


Figure 74 : 3,6-Bis(di-p-tolylamino)-fluorén-9-ylidène malononitrile développé par Wong et coll.

Suite à ces travaux, et à partir des études précédemment menées au laboratoire sur les molécules **DA-1** et **DA-2** déjà présentées au chapitre 1 (Figure 21, page 56),^{146a,173} deux analogues symétriques **DAD-1** et **DAD-2**, dont l'un possède un cœur rigide cyclopenta[1,2-b:4,3-b']-dithiophènedicyanométhylène (oCPDTDM), ont été imaginés (Figure 75). Le composé **DAD-1** construit autour d'un motif accepteur dithièn-2-ylidicyanoéthylène (DTDE) servira ainsi de composé de référence non ponté.

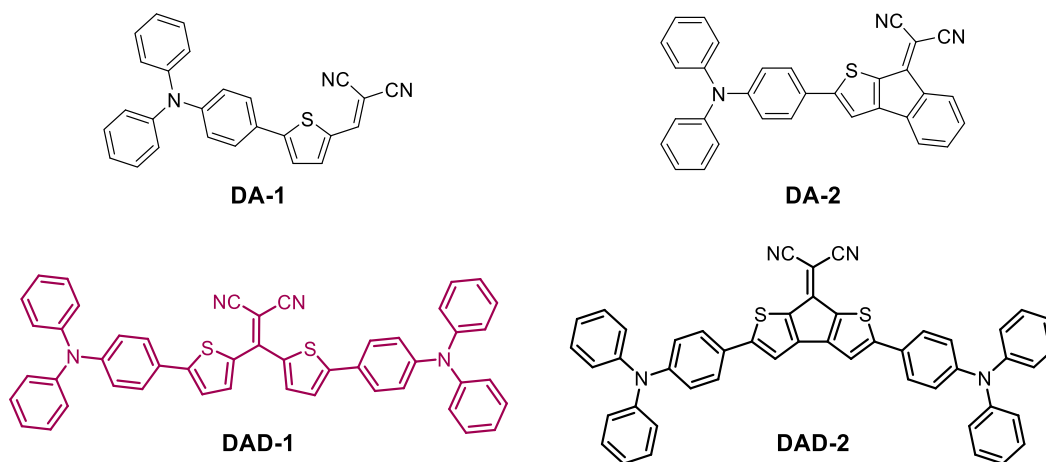


Figure 75 : Structures des composés push-pull précédemment étudiés au laboratoire **DA-1** et **DA-2** et structures des composés **DAD-1** et **DAD-2** ciblés.

L'isomère du oCPDTDM, le cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophènedicyanométhylène (pCPDTDM), pour lequel les thiophènes sont liés en position 2, a déjà été étudié par le passé pour des applications en électronique organique. Au début des années 90, Ferraris *et coll.* ont notamment réalisé son électropolymérisation donnant lieu à un polymère possédant un faible gap HOMO LUMO (0,80 eV).²¹⁴ L'isomère oCPDTDM qui nous intéresse n'a pas connu le même succès,

²¹³ L. C. Chi, H. F. Chen, W. Y. Hung, Y. H. Hsu, P. C. Feng, S. H. Chou, Y. H. Liu, K. T. Wong, *Sol Energ Mat Sol C*, **2013**, 109, 33-39.

²¹⁴ J. P. Ferraris, T. L. Lambert, Journal of the Chemical Society, *Chem Comm*, **1991**, 1268-1270.

principalement en raison de difficultés de synthèse. Les propriétés de ces deux isomères, nus ou substitués par des phényles sur les positions 2 libres des thiophènes, ont néanmoins été étudiées et comparées récemment.²¹⁵ Il apparaît que le spectre d'absorption des dérivés oCPDTDM couvre une plus grande partie du visible, en particulier lorsqu'ils sont substitués. Ces résultats nous ont incités à mettre à profit les propriétés optiques des dérivés du oCPDTDM pour une application en OPV.

²¹⁵ a) Z. H. Wang, A. Putta, J. D. Mottishaw, Q. Wei, H. Wang, H. R. Sun, *J Phys Chem C*, **2013**, *117*, 16759-16768. b) J. Shi, W. Zhao, L. Xu, Y. Kan, C. Li, J. Song, H. Wang, *J Phys Chem C*, **2014**, *118*, 7844-7855.

II. Molécules à cœur dithièn-2-ylidicyanoéthylène

A. Synthèse

Les molécules **DAD-1** et **DAD-2** ont été préparées suivant deux voies de synthèse distinctes.

1. Synthèse du composé DAD-1

Pour commencer, la synthèse de la cétone **31** est réalisée en une étape à partir de la 4-(thiophén-2-yl)triphénylamine **30** déjà décrite.^{146a} Les conditions employées sont proches de celles utilisées pour la synthèse de la dithiénylméthanone.²¹⁶ Il s'agit d'une double addition-élimination de deux équivalents de l'amine **30**, préalablement déprotonée par le *n*-BuLi, sur le chlorure de diméthyl carbamoyle.

Le composé **DAD-1** est alors préparé en deux étapes. Tout d'abord l'action du réactif de Lawesson permet de transformer la cétone **31** en thiocétone **32**. L'action de l'oxyde de tétracyanoéthylène sur celle-ci permet l'obtention du composé **DAD-1** avec un rendement global de 70%. Ce type de réaction avait déjà été décrit sur des dérivés de 1,2-dithiolethione.²¹⁷

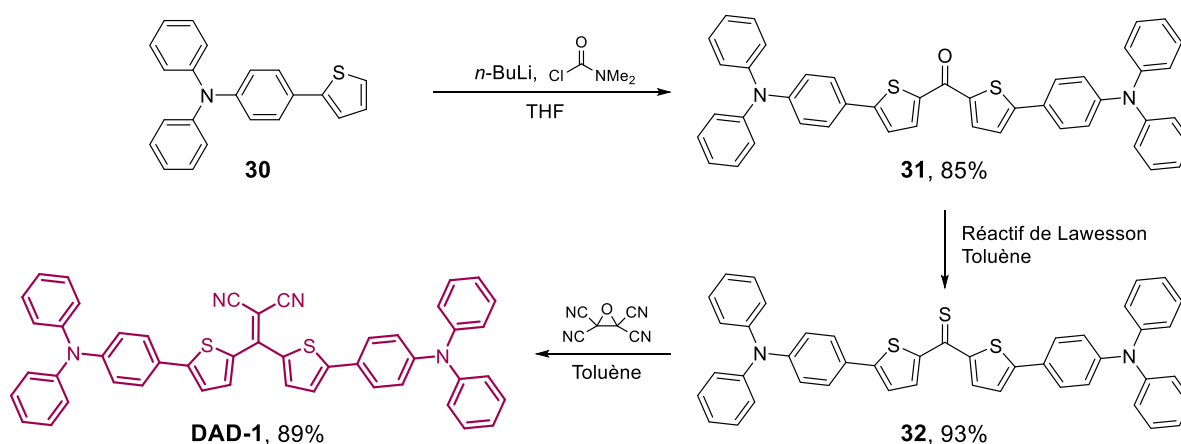


Figure 76 : Synthèse de **DAD-1**.

Malgré plusieurs tentatives en milieux acide ou basique (Figure 77), une condensation de Knoevenagel avec le malononitrile à partir de la cétone **31** n'a pas permis d'obtenir le produit **DAD-1** désiré en une étape probablement en raison des effets mésomères +M des blocs latéraux riches en électrons qui diminuent le caractère électrophile du carbonyle.

²¹⁶ P. Lucas, N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Belanger, L. Breau, *Synthesis*, **2000**, 1253-1258.

²¹⁷ (a) A. Rouessac, J. Vialle, *Bull Soc Chim*, 1968, 2054. b) P. Blanchard, G. Duguay, *Sulfur Letters*, **1992**, 14, 227-232.

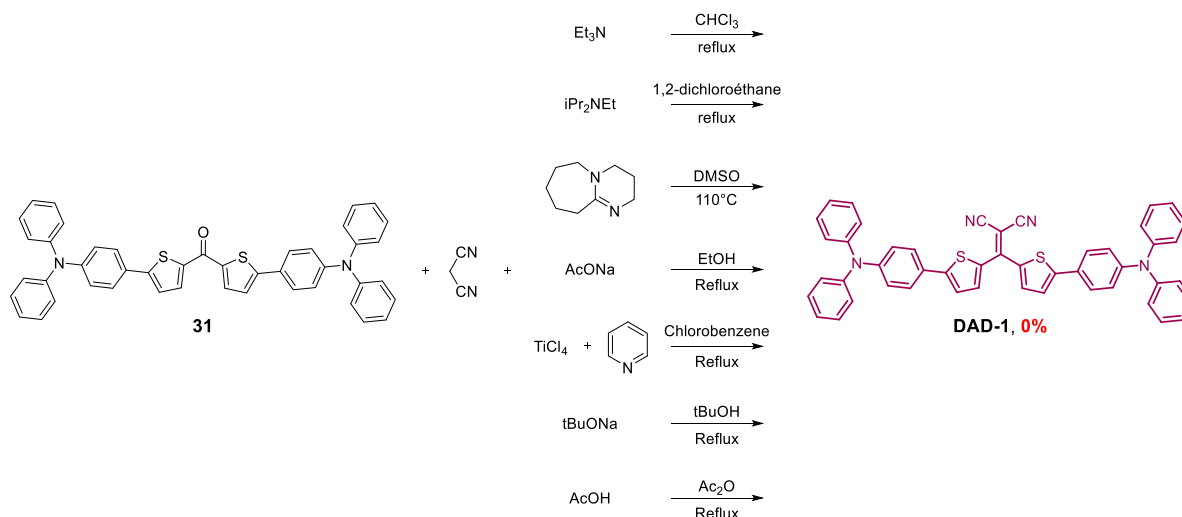


Figure 77 : Essais de condensation de Knoevenagel sur le composé **31**.

2. Synthèse du composé DAD-2

La synthèse de **DAD-2** passe par l'obtention de la cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophénone (oCPDTDM). Les premières synthèses décrivant ce dernier, basées sur un couplage de Ullmann de cétones dihalogénées, ont été mises au point par H. Wynberg *et coll.*²¹⁸ en 1970 et l'une d'elle a encore été utilisée récemment²¹⁹ (Schéma 10, voies A et B). Alors qu'aucune nouvelle synthèse ne fut développée pendant plus de quarante ans, H. R. Sun *et coll.* montrèrent en 2013 que le cœur oCPDTDM peut être formé par une double réaction d'addition-élimination du 2,2'-dibromo-3,3'-bithiophène sur le chlorure de diméthyle carbamoylé avec un rendement de 19%. H. Wang *et coll.* atteignent eux 56% sur cette même étape (Schéma 10, voie C).²¹⁵

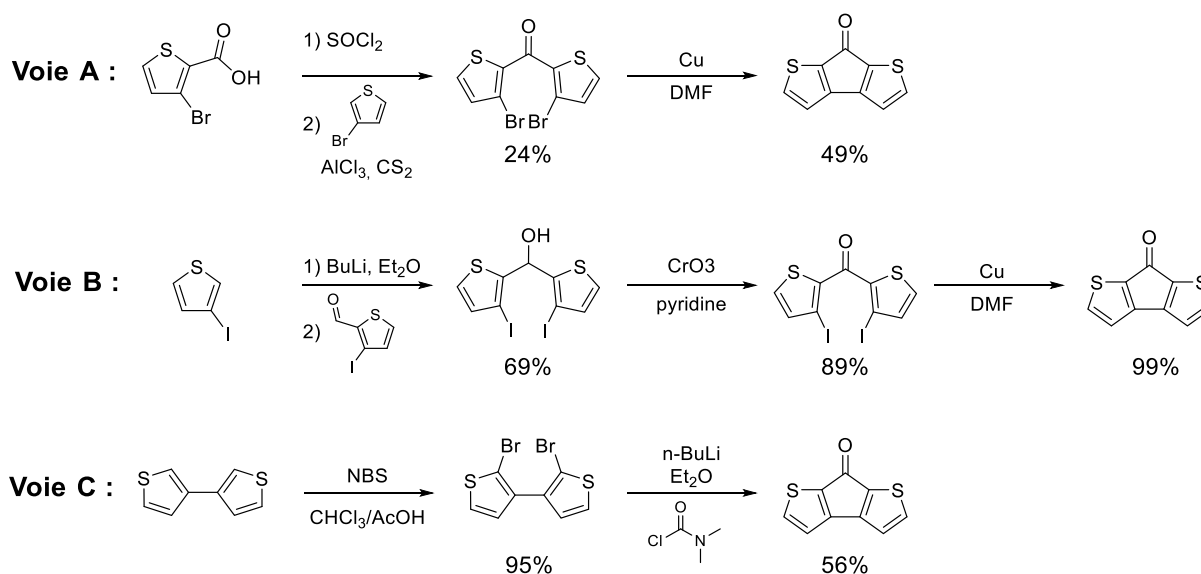


Schéma 10 : Etat de l'art de la synthèse de la cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophénone.

²¹⁸ P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg, *J Chem Soc C*, **1970**, 273-277.

²¹⁹ S. Wanwong, A. Poe, G. Balaji, S. Thayumanavan, *Org Biomol Chem*, **2014**, 12, 2474-2478.

Dans le cadre de cette thèse, deux voies de synthèse originales ont été développées. La première (Schéma 11) reprend la stratégie ayant conduit au groupement électro-attracteur **4** (Schéma 2, page 58). Le dérivé stannylé **1** est engagé dans un couplage de Stille avec le 3-bromothiophène-2-carboxylate de méthyle. L'ester **33** obtenu est alors saponifié puis hydrolysé. L'acide carboxylique **34** est ensuite transformé en chlorure d'acyle pour être engagé dans une réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire et conduire ainsi à la cétone **41** avec un rendement faible de 12%.

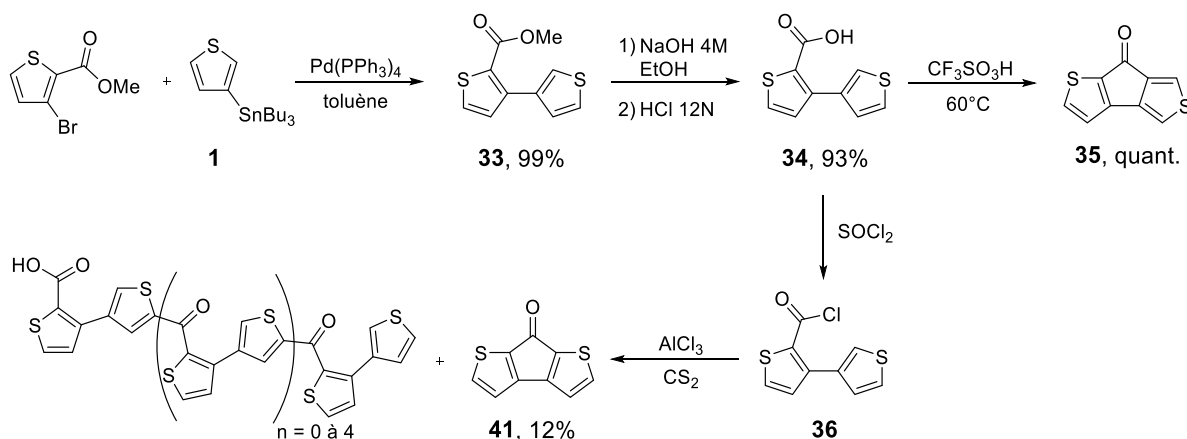


Schéma 11 : Première voie de synthèse de la cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophénone **41**.

Bien que l'analyse du brut réactionnel après hydrolyse montre que la conversion est complète, il semble que le chlorure d'acyle réagisse majoritairement sur lui-même de manière intermoléculaire. En effet, une analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF des produits restés au niveau de la zone de dépôt de la colonne met en évidence la présence d'oligomères composés de 2 à 6 monomères (la position des liaisons thiophène-carbonyl formées est arbitraire). Afin de prévenir la formation de ces sous-produits, différentes conditions ont été testées – haute dilution, addition très lente, basse température ou reflux – sans succès.

Des essais de cyclisation intramoléculaire directe en milieu acide à partir de l'acide carboxylique **34** ont aussi été réalisés. Si l'emploi d'un mélange sulfolane/acide polyphosphorique 1:1 chauffé à 110°C²²⁰ s'est révélé infructueux, l'acide trifluorométhanesulfonique utilisé comme réactif et solvant²²¹ conduit quantitativement à l'isomère **35** (Schéma 11).

Afin de produire plus efficacement la cétone **41**, une seconde voie de synthèse a été explorée. La stratégie envisagée repose sur l'obtention d'une molécule dans laquelle la fonction carbonyl masquée serait libérée dans une dernière étape. N. Chatani *et coll.* ont mis au point une réaction permettant d'accéder à des diarylimines cycliques à partir de 2-halogénobiaryles grâce à l'utilisation d'isonitriles.²²² C'est cette dernière qui est exploitée (Schéma 12).

²²⁰ U. Tilstam, *Org Process Res Dev*, **2012**, 16, 1273-1278.

²²¹ (a) D. E. Vogel, K. M. Vogel, PCT Int Appl, 2003027050, **2003**. (b) D. E. Vogel, K. M. Vogel, U.S. Pat Appl Publ, 20030100779, **2003**.

²²² M. Tobisu, S. Imoto, S. Ito, N. Chatani, *J Org Chem*, **2010**, 75, 4835-4840.

Tout d'abord, le 2-bromo-3,3'-bithiophène **39** peut être obtenu de deux manières. La première passe par la bromation en position 2 du 3-iodothiophène de manière à orienter la sélectivité du couplage de Suzuki-Miyaura subséquent en faveur de la position 3 du thiophène (par comparaison au 2,3-dibromothiophène). La seconde voie a recours à la monobromation régiosélective du 3,3'-bithiophène **38** obtenu par un couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes entre le 3-bromothiophène et l'acide boronique correspondant. Cette voie plus efficace permet d'éviter l'utilisation coûteuse de composés iodés et sera finalement exploitée. Le dérivé bromé **39** est ensuite engagé dans la réaction de couplage pallado-catalysé avec le 2,6-diméthylphényle isonitrile pour former l'imine **40** qui est ensuite hydrolysée en milieu acide afin de récupérer la cyclopentadithiophénone **41** avec un rendement global de 94% sur quatre étapes. De plus, il est à noter que trois d'entre elles sont très rapides à mettre en œuvre et qu'il est possible de s'affranchir de l'étape de purification de l'intermédiaire **40** avant de réaliser son hydrolyse sans pour autant compliquer celle de la cétone **41**.

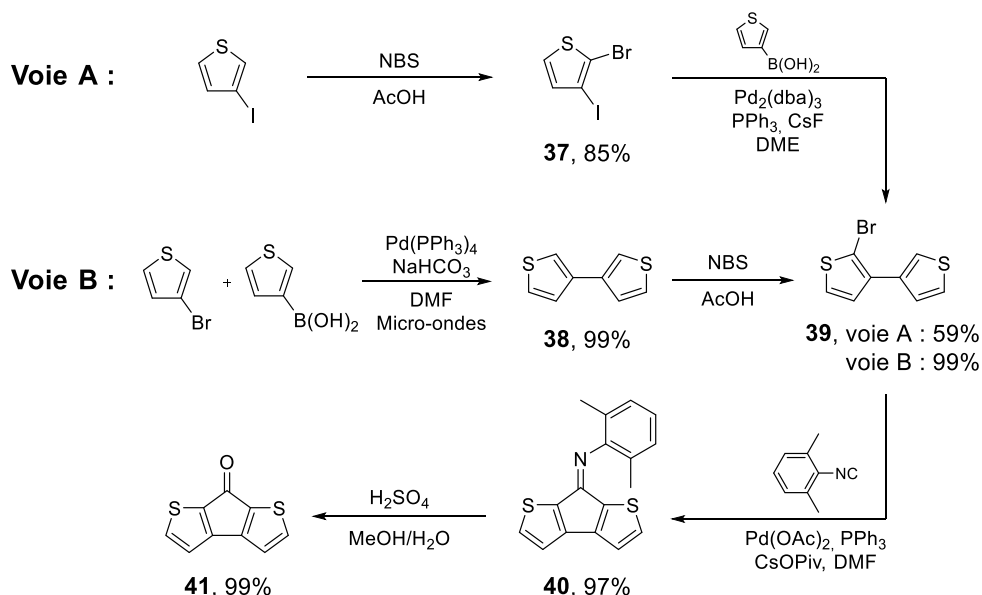
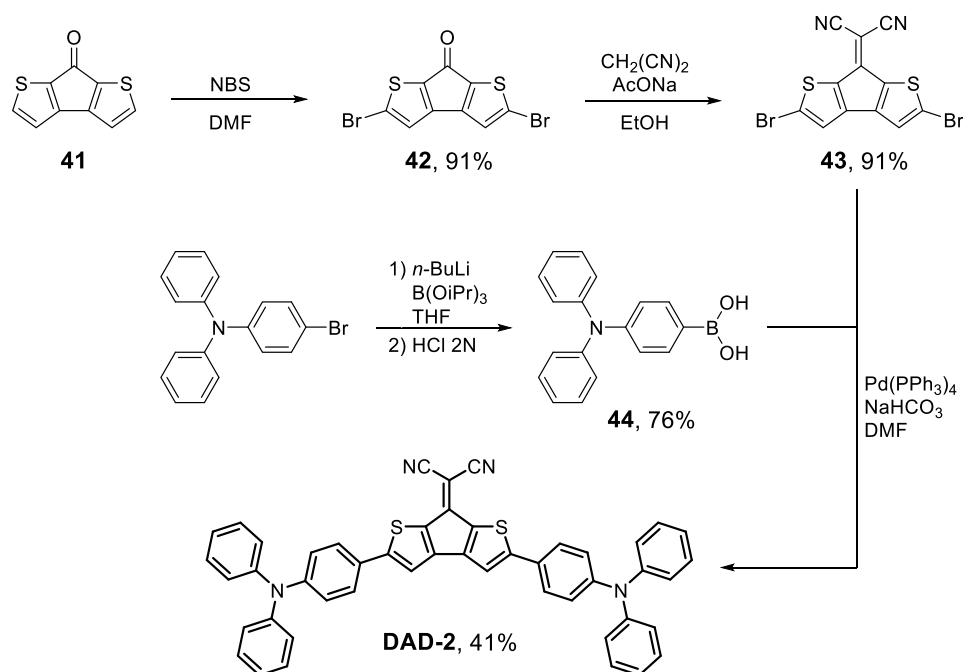


Schéma 12 : Seconde voie de synthèse de la cyclopentadithiophénone **41**.

Le composé cible **DAD-2** est accessible en trois étapes à partir de **41** (Schéma 13). Une dibromation avec le N-bromosuccinimide conduit au dérivé **42** qui est ensuite engagé dans une condensation de Knoevenagel avec le malononitrile. Un couplage de Suzuki-Miyaura avec l'acide boronique de la triphénylamine permet d'obtenir le produit désiré qui précipite. Sous activation micro-ondes, le produit semble se dégrader après s'être déposé, en raison de sa faible solubilité, sur les parois du réacteur. Il est à noter que le couplage direct par C–H activation de **41** avec la bromotriphénylamine n'est pas sélectif et conduit à un mélange de produits inséparables résultant de l'addition de plusieurs motifs triphénylamine (jusqu'à six). En dépit de nombreuses étapes intermédiaires réalisées avec des rendements de 91% à 99%, le rendement global pour la synthèse de **DAD-2** est finalement de 32% en raison d'une dernière étape à 41%.

Des cristaux des composés **41** et **42** ont été obtenus et leur analyse par diffraction des rayons X montre que leur système est parfaitement plan comme attendu (voir Annexe cristallographique page 181).



B. Analyses cristallographiques

Des monocristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution du composé **DAD-1** dans le dichlorométhane.

Le système réticulaire de ces cristaux est de type triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) et présente deux molécules **DAD-1** indépendantes par unité asymétrique (Figure 78). Ces molécules se différencient au niveau des angles de torsions. Les angles dièdres entre les unités thiophènes et les dicyanoéthylènes sont de $37,0^\circ$ (C21-C21-C23-C24), $34,4^\circ$ (C28-C27-C23-C24), $35,7^\circ$ (C69-C70-C71-C72) et $37,4^\circ$ (C76-C75-C71-C72). Pour chaque molécule, l'un des angles dièdres formé par une unité thiophène et le phényle voisin est faible, $2,9^\circ$ pour C15-C16-C19-C20 et $7,9^\circ$ pour C77-C78-C79-C80, tandis que l'angle est plus prononcé entre la seconde unité thiophène et le phényle voisin avec $23,4^\circ$ (C29-C30-C31-C32) et $27,6^\circ$ (C63-C64-C67-C68). Les atomes d'hydrogène induisent en effet de nombreuses gênes stériques entre les cycles aromatiques.

Une seule liaison hydrogène intermoléculaire est présente entre un atome d'azote d'une fonction nitrile et un atome d'hydrogène d'une unité thiophène ($d_{N7-H20} = 2,658(4) \text{ \AA}$).

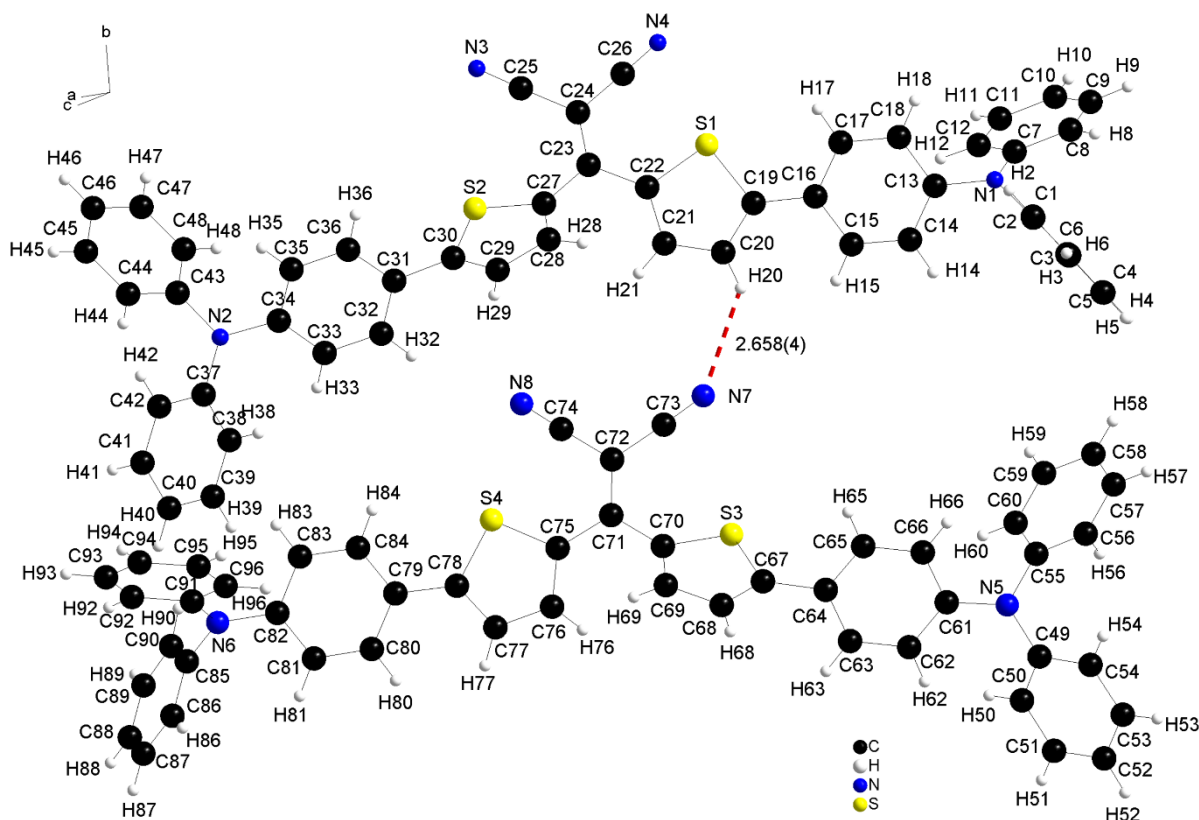


Figure 78 : Vue des deux molécules indépendantes constituant la maille selon l'axe *b* et représentation de la liaison hydrogène (tirets rouge) intermoléculaire $d_{N7-H20} = 2,658(4)$.

La structure cristalline de **DAD-1** présente une organisation lamellaire. Les molécules sont superposées tête-bêche selon l'axe *a* au regard des fonctions DCV avec un glissement selon l'axe *c* tel que les carbones vinyliques C23 et C24 sont distant de C71' et C72' de 5,112 Å. La distance soufre-soufre intermoléculaire minimum est S1-S3' = 3,7190 Å (Figure 79). Il existe finalement peu d'interactions intermoléculaires au sein du cristal.

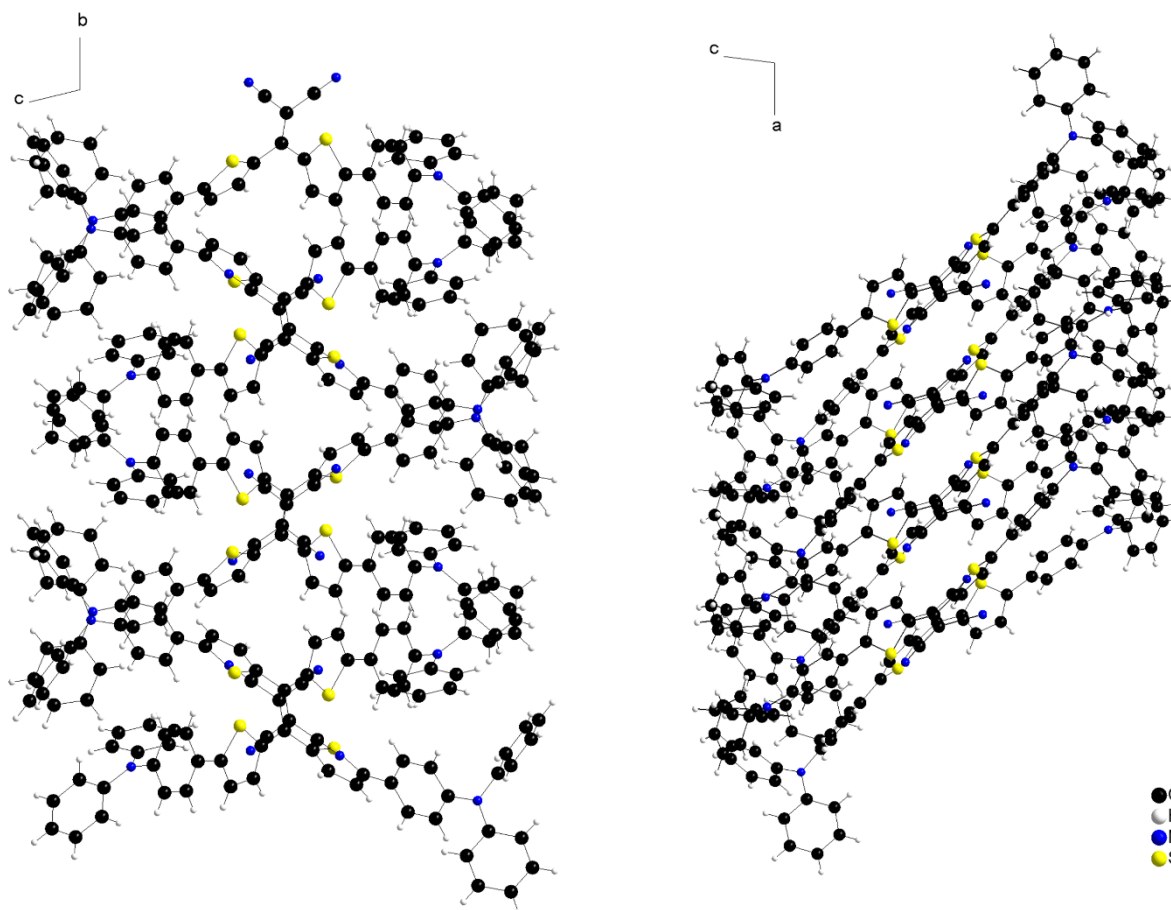


Figure 79 : Vues selon différentes directions de la structure cristalline de **DAD-1**.

C. Modélisation moléculaire

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les composés **DAD-1** et **DAD-2**. L'optimisation géométrique puis le calcul des représentations orbitales ont été réalisés avec Gaussian 09 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (Figure 80).

La molécule **DAD-1** possède deux systèmes conjugués séparés présentant des angles dièdres très proches d'environ 33° entre unités thiophènes et dicyanoéthylène et d'environ 24° entre unités thiophènes et phényles. De son côté, le composé **DAD-2** présente, d'un atome d'azote à l'autre, un squelette avec des angles dièdres de $26,3^\circ$ entre les noyaux phényles et le cœur oCPDTDM. Pour les deux produits, les unités triphénylamine latérales présentent leur géométrie caractéristique des gènes périplanaires entre atomes d'hydrogène en position ortho.

Pour le composé **DAD-1**, la HOMO-1 et la HOMO sont dégénérées et principalement localisées sur chacun des deux motifs triphénylamine (TPA). Au contraire, la HOMO de **DAD-2** s'étend sur l'ensemble du système conjugué à l'exception du DCV. Elle présente de plus faibles coefficients sur les quatre phényles terminaux. Les LUMO des deux composés s'étendent quasiment exclusivement sur le centre électro-attracteur des molécules. La rigidification de ce centre électro-attracteur induit une diminution de la HOMO de 0,13 eV et, de façon plus marquée, une stabilisation de la LUMO de 0,25 eV.

Ces observations montrent que la délocalisation des électrons est facilitée par la présence de la liaison entre les positions 3 des unités thiophène. En effet ce pont assure la planéité du cœur de **DAD-2** conduisant alors à une meilleure conjugaison entre les deux TPA périphériques. En outre, le motif dicyanofulvène qui en résulte présente un pouvoir électro-attracteur renforcé.^{173a}

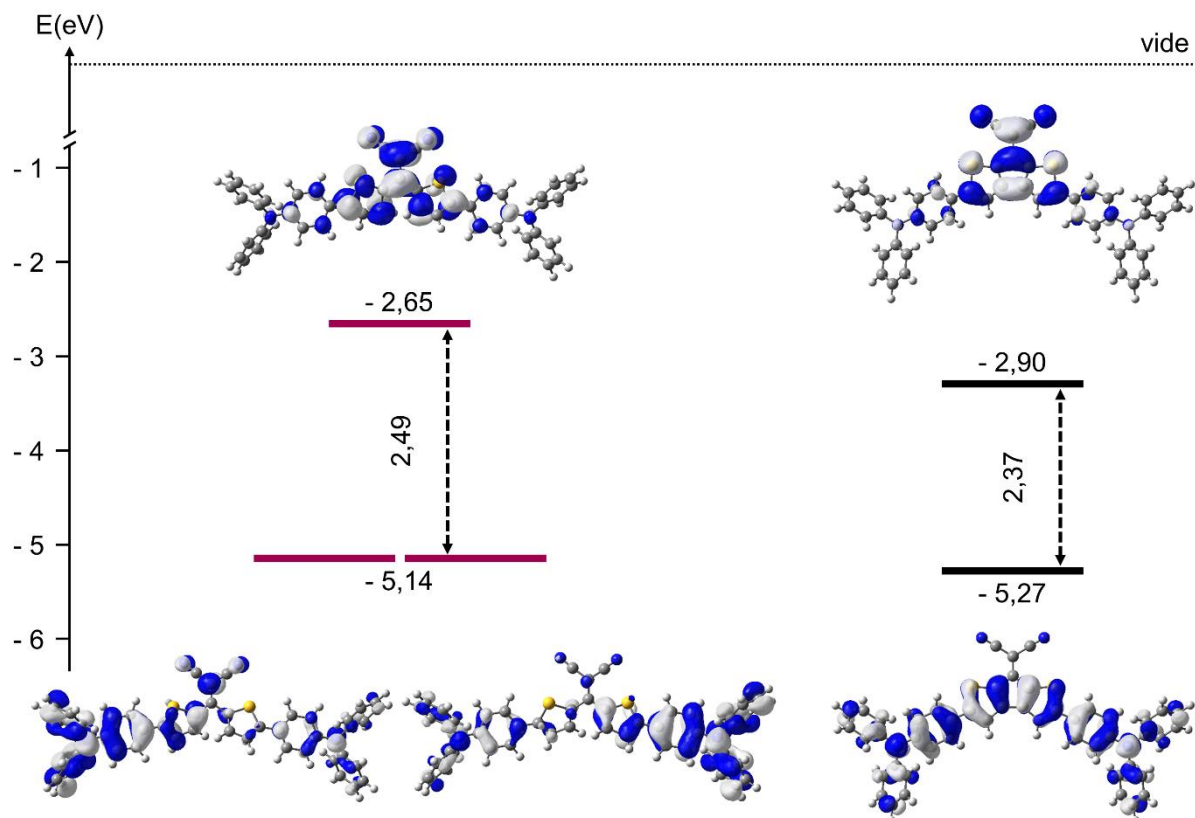


Figure 80 : Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des composés **DAD-1** (pourpre) et **DAD-2** (noir) et représentation de leurs orbitales calculées après optimisation géométrique par le programme Gaussian 09 avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

D. Caractérisation des propriétés optiques en solution

Si le composé **DAD-1** est relativement soluble dans les solvants usuels, **DAD-2** ne l'est que très peu. Leurs propriétés optiques ont tout de même pu être caractérisées par spectroscopie UV-visible en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire des composés **DAD-1** et **DAD-2** ainsi que ceux déjà publiés de **DA-1**¹⁷³ sont rassemblés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Propriétés optiques des composés **DAD-1**, **DAD-2** et **DA-1** en solution dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
DA-1 ¹⁷³	501	34 000
	355	9 000
	303	16 000
DAD-1	514	38 000
	351	33 000
	302	27 000
DAD-2	728	10 000
	554	12 000
	492	13 000
	356	44 000
	304	28 000

La Figure 81 montre les spectres d'absorption UV-visible des composés **DAD-1** et **DAD-2** en solution. On observe pour **DAD-1** deux bandes d'absorption correspondant à des transitions de hautes énergies situées à 302 et 351 nm ainsi qu'une bande de transfert de charge intense de 400 à 600 nm. Le composé **DAD-2** possède lui aussi deux bandes de haute énergie dont l'une est plus intense. La bande de transfert de charge est nettement décalée vers le rouge ($\lambda_{\max} = 728$ nm) tandis que son intensité est divisée par quatre. De plus, trois nouvelles transitions, dont un épaulement, font leur apparition entre 400 et 600 nm. Ainsi, le pontage conduit à une meilleure couverture du spectre visible certainement due au renforcement du pouvoir électro-attracteur du centre de la molécule.

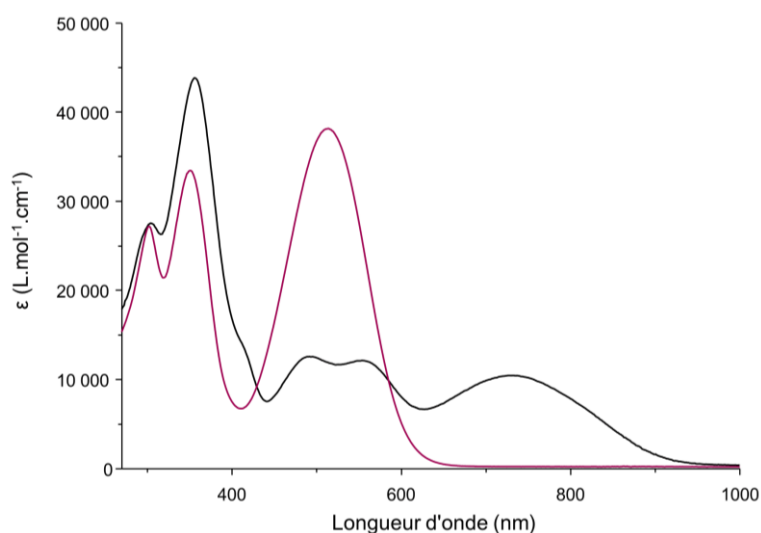


Figure 81 : Spectres UV-visible de **DAD-1** (pourpre) et **DAD-2** (noir) dans CH₂Cl₂.

En comparant le spectre d'absorption UV-visible du composé **DA-1** avec celui de son homologue étendu symétrique **DAD-1**, on constate une grande similarité avec trois bandes d'absorption positionnée à environ 305, 350 et 510 nm (Figure 82). La présence de deux bras TPA-thiophène dans **DAD-1** provoque une forte augmentation des coefficients d'extinctions molaire

pour les transitions de forte énergie, tandis que cette augmentation est modérée pour la bande de transfert de charge qui subit principalement un élargissement. Si la masse molaire de la molécule **DAD-1** est proche du double de celle de **DA-1**, l'impact de cette modification sur les propriétés optiques de la molécule reste limité.

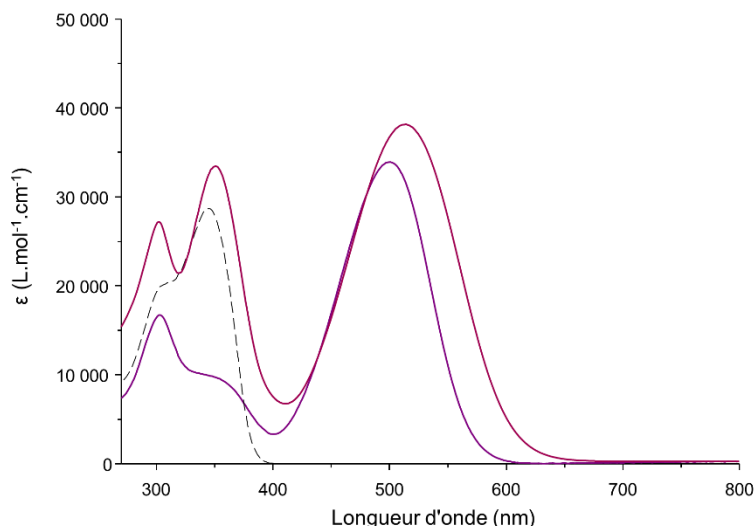


Figure 82 : Spectres UV-visible de **DAD-1** (pourpre), **DA-1** (mauve) et *N,N*-diphényl-4-(thiophen-2-yl)aniline **30** (tirets noirs) dans CH_2Cl_2 .

Le spectre d'absorption de la molécule **DAD-1** est très proche de la somme des spectres de ses constituants, le composé *push-pull* **DA-1** et le précurseur **30** *N,N*-diphényl-4-(thiophen-2-yl)aniline (**TPA-T**, vu Figure 76 page 129). Le composé **DAD-1** semble se comporter finalement comme un *push-pull* possédant un bras indépendant **TPA-T**, le transfert de charge ne pouvant être effectif depuis les deux fonctions TPA à la fois (Figure 83).

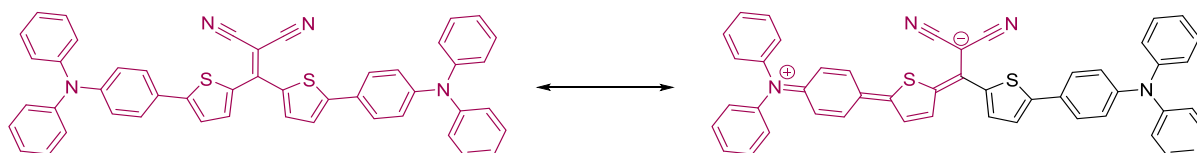


Figure 83 : Délocalisation des électrons au sein de **DAD-1** selon un transfert de charge d'une des TPA vers le dicyanoéthylène.

E. Caractérisation des propriétés électrochimiques en solution

Les propriétés électrochimiques des molécules **DAD-1** et **DAD-2** ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. Les données sont regroupées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc} (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^1 (V vs Fc^+/Fc)	E_{pa}^2 (V vs Fc^+/Fc)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	ΔE_{cv} (eV)
DAD-1	-1,41	0,61	-	-5,54	-3,87	1,67
DAD-2	-1,09	0,48	0,62	-5,47	-4,17	1,30

^a $E(\text{HOMO}) = -(E_{ox}^{onset} + 5,1)$, $E(\text{LUMO}) = -(E_{red}^{onset} + 5,1)$

Le voltampérogramme de **DAD-1** (Figure 84, en haut) présente une vague de réduction réversible à un électron à $E_{pc} = -1,41$ V vs Fc^+/Fc associée à la formation d'un radical anion stable. Une vague d'oxydation réversible deux fois plus intense, correspondant à la coalescence de deux processus monoélectroniques indépendants, est aussi présente à $E_{pa} = 0,61$ V vs Fc^+/Fc . Pour ce dernier processus redox, une différence relativement élevée d'environ 100 mV entre le pic aller d'oxydation et le pic retour de réduction suggère la formation simultanée de deux radicaux-cations. Le voltampérogramme de **DAD-2** (Figure 84, en bas) présente lui aussi une vague de réduction réversible à un électron, mais à un potentiel E_{pc} de $-1,09$ V vs Fc^+/Fc déplacé vers les potentiels positifs comparativement à **DAD-1**. Deux processus d'oxydation réversibles, chacun à un électron, sont visibles bien que très rapprochés à $E_{pa} = 0,48$ et $0,62$ V vs Fc^+/Fc .

Contrairement aux résultats des calculs théoriques, les données électrochimiques montrent que le pontage central conduit à une légère déstabilisation du niveau HOMO de la molécule liée à l'extension de la conjugaison d'une TPA à l'autre. La stabilisation importante de la LUMO de 0,3 eV en raison du pouvoir électro-attracteur du centre oCPDTDM aboutie à une diminution du gap de 0,37 eV, en accord avec les données spectroscopiques en solution.

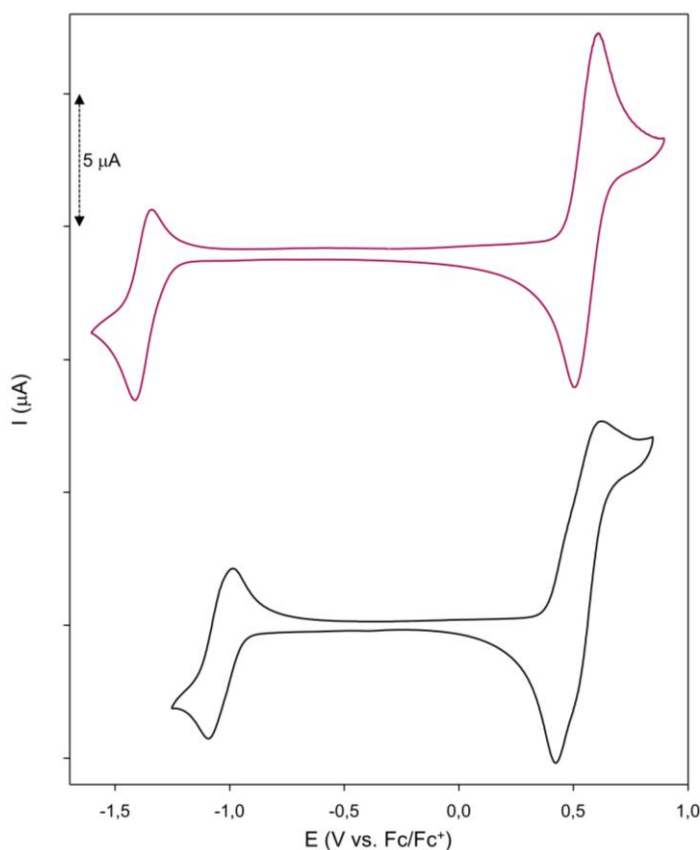


Figure 84 : Voltampérométrie cyclique de **DAD-1** (pourpre) à 1 mM et **DAD-2** (noir) à saturation dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Une analyse croisée des données issues des calculs théoriques et des analyses électrochimiques tend à montrer que l'oxydation de **DAD-1** est un processus au cours duquel deux cations radicaux sont générés simultanément en raison de la dégénérescence de la HOMO, chacun d'un côté de la molécule au niveau de chaque motif TPA. Le pontage, reliant les deux parties riches

en électrons de la molécule, lève cette dégénérescence, et deux processus distincts mais proches sont observés pour **DAD-2**. Des analyses des espèces oxydées par résonance paramagnétique électronique (RPE) pourraient venir confirmer cette théorie si elles révélaient la présence d'électrons non appariés dans le cas de **DAD-1**.

F. Analyses thermiques

Les températures de fusion et de décomposition ont été analysées respectivement par DSC et par ATG sous atmosphère d'azote avec une rampe de 10°C/min (Figure 85). Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Températures de fusion et de décomposition des composés **DAD-1** et **DAD-2**.

Composé	T _f (°C) ^a	T _d (°C) ^b
DAD-1	186	387
DAD-2	354	439

^a T_f correspond au début de fusion observée par DSC. ^b T_d relevée à 5% de perte de masse par ATG.

DAD-1 et **DAD-2** sont thermiquement très stables avec des températures de décomposition supérieures à 380°C. On constate que le pontage accroît considérablement la température de fusion, ce qui peut s'expliquer par un désordre rotationnel moindre et de plus fortes interactions intermoléculaires à l'état solide dans le cas de **DAD-2**.

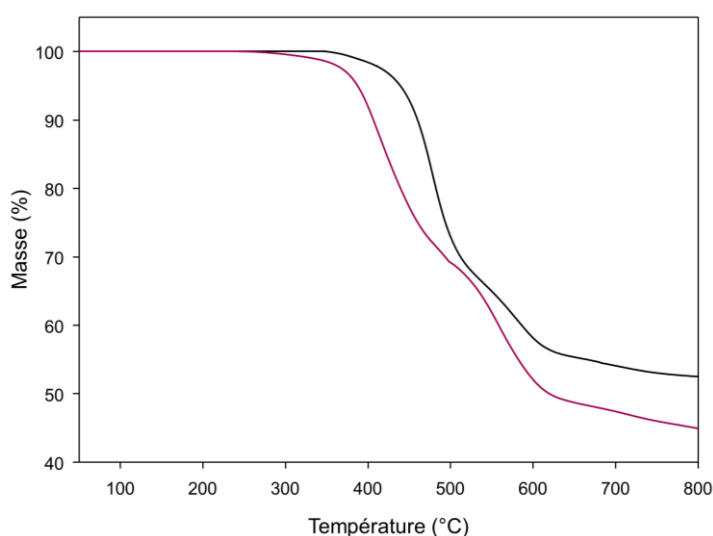


Figure 85 : Courbes ATG des composés **DAD-1** (pourpre) et **DAD-2** (noir) enregistrées avec une rampe de 10°C/min sous flux d'azote.

G. Caractérisation optique des films

Des films homogènes de 15 nm d'épaisseur (contrôle en temps réel par une microbalance à quartz et en accord avec les mesures de profilométrie) ont été préparés sur des substrats de verre et verre/ITO/PEDOT:PSS par sublimation sous vide (10^{-6} à 10^{-7} mbar). Ces films ont été analysés par spectroscopie UV-visible (Figure 86). Le support n'ayant quasiment pas d'impact sur leurs propriétés optiques à l'état solide, seuls les résultats obtenus sur verre sont présentés (Tableau 30).

Tableau 30 : Maxima d'absorption, absorbances correspondantes divisées par l'épaisseur en cm et gap optiques des composés sous forme de film et rappel des maxima d'absorption en solution.

Composés	$\lambda_{\max}^{\text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm) ^a	Absorbance (cm ⁻¹)	E _g (eV) ^b
DAD-1	514	540	68 000	1,97
	351	362	64 000	
	302	306	51 000	
	728	770	25 000	
DAD-2	554	600	26 000	1,30
	492	519	24 000	
	356	365	95 000	
	304	312	54 000	

^a Films de 15 nm d'épaisseur sublimés sur verre. ^b E_g déterminé par la relation de Planck ($E = hc/\lambda$) à partir de la longueur d'onde au seuil d'absorption à faible énergie déterminé par la méthode des tangentes.

Lors du passage à l'état solide, un décalage bathochrome des maxima d'absorption de 30 à 40 nm est observé pour la bande de transfert de charge des deux composés alors que cet effet est moindre pour les autres transitions. En particulier, il est important de noter que **DAD-2** absorbe jusque dans le proche infrarouge. Les coefficients d'absorption évoluent dans le même sens qu'en solution. En accord avec les données électrochimiques, l'effet du pontage est néanmoins plus marqué à l'état solide avec une diminution de gap optique de 0,67 eV conduisant à un gap de 1,30 eV pour **DAD-2**.

Analysés par diffraction des rayons X, aucun des films de 15 nm sur verre ou sur verre/ITO/PEDOT:PSS ne présente de pics de diffraction.

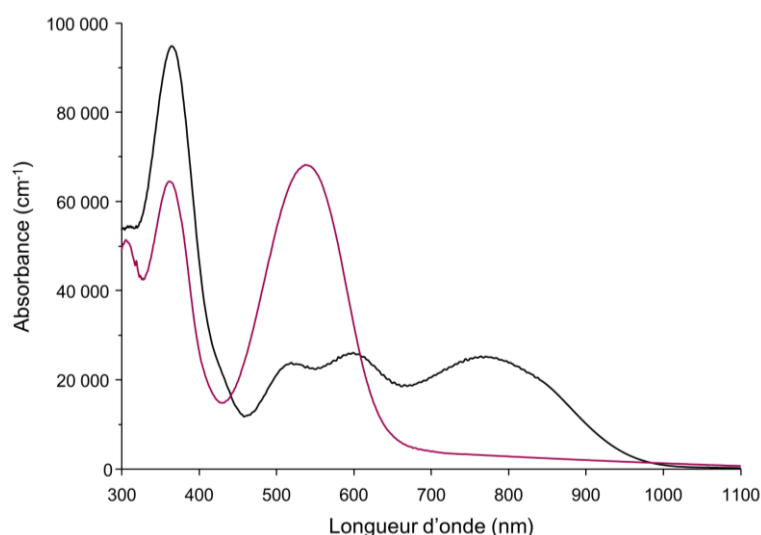


Figure 86 : Spectres UV-visible de films de 15 nm d'épaisseur sur verre de **DAD-1** (pourpre) et **DAD-2** (noir) représentant l'absorbance divisée par l'épaisseur en cm en fonction de la longueur d'onde.

H. Elaboration et caractérisation des cellules solaires

Les deux composés **DAD-1** et **DAD-2** ont été incorporés en tant que donneur dans des cellules solaires de type bicouche préparées par sublimation sous vide. Des cellules de 27 mm² ont été fabriquées par évaporation successives de 15 nm de donneur, 20 nm de C₆₀ et 150 nm

d'aluminium sur des substrats d'ITO préalablement recouverts d'une couche de 40 nm de PEDOT:PSS.

Les performances de ces dispositifs ont pu être améliorées grâce à des recuits sur les cellules. La température et la durée de ces traitements thermiques ont été optimisées. Finalement le recuit conduisant aux meilleures performances est de 5 min à 140°C pour **DAD-1** et permet de doubler la J_{sc} tout en sacrifiant légèrement la V_{oc} et le FF pour un rendement PV moyen qui passe de 0,61% à 0,94%. Pour **DAD-2**, les conditions optimales sont de 5 min à 180°C. La V_{oc} est doublée et la J_{sc} est multipliée par quatre tandis que le rendement initial de 0,031% atteint 0,23%. Les paramètres photovoltaïques des cellules recuites placées sous illumination (80 mW.cm⁻²) sont listés dans le Tableau 31.

Avec **DAD-1**, un rendement PV moyen de 0,94% est obtenu avec une V_{oc} de 0,55 V, une J_{sc} de 4,43 mA/cm² et un FF de 0,31. L'utilisation comme donneur du composé ponté **DAD-2** occasionne une légère amélioration de la V_{oc} mais une chute importante de la J_{sc} conduit à un rendement quatre fois plus faible de 0,23%.

Tableau 31 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairage de 80 mW.cm⁻².

Composé (recuit) ^a	V_{oc} (V) ^b	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Nombre de cellules
DAD-1 (140°C 5 min)	0,55	4,43	0,31	0,94	11
	<i>0,59</i>	<i>4,49</i>	<i>0,33</i>	<i>1,08</i>	
	(0,05)	(0,38)	(0,01)	(0,07)	
DAD-2 (180°C 5 min)	0,64	0,82	0,35	0,23	12
	<i>0,67</i>	<i>0,97</i>	<i>0,35</i>	<i>0,29</i>	
	(0,04)	(0,09)	(0,02)	(0,03)	

^a Architecture des cellules : Verre/ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm), surface = 1,35 × 0,2 = 0,27 cm². ^b Valeurs moyennes, paramètres de la cellule présentant le rendement maximum en italique, écart-type standard entre parenthèses.

La Figure 87 montre les courbes J(V) des meilleurs dispositifs bicouches pour les deux composés ainsi que leurs efficacités quantiques externes (EQE). Les photoréponses maximales de 75% (**DAD-1**) et 26% (**DAD-2**) autour de 350-360 nm peuvent correspondre aux contributions combinées du C₆₀ et des bandes de fortes énergies des donneurs. La large bande s'étendant de 450 à 600 nm correspond à la bande de transfert de charge de **DAD-1**. Elle présente une photoréponse maximum de 37% à 500 nm. En revanche, parmi les transitions électroniques de **DAD-2**, il semble que seules celles de forte énergie participent au courant délivré par la cellule. En effet, les photoréponses ne dépassent pas 2% de 560 à 800 nm et aucune contribution n'est observée au-delà de 800 nm contrairement à ce que l'on pouvait attendre.

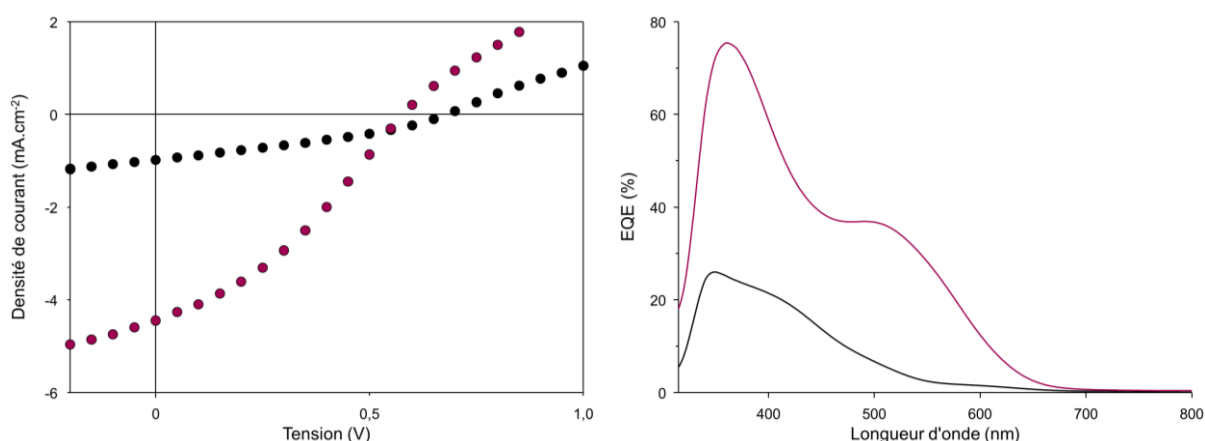


Figure 87 : Courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/donneur (15 nm)/C₆₀ (20 nm)/Al (150 nm) sous illumination (80 mW.cm^{-2}) après traitements thermiques (à gauche) et efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite) pour **DAD-1** (pourpre) et **DAD-2** (noir).

Compte-tenu de la plus grande solubilité du composé **DAD-1**, des cellules bicouches ont également été préparées par dépôt à la tournette à partir d'une solution de **DAD-1** à 10 mg/mL dans le chloroforme. Les meilleures performances sont obtenues pour une vitesse de dépôt de 6000 tours.min⁻¹ et un recuit de 15 min à 140°C de la cellule. Avec une V_{oc} de 0,49 V, une J_{sc} de 5,12 mA.cm⁻² et un FF de 0,37 pour un rendement PV moyen de 1,17%, les performances de ces dispositifs sont très proches de celles mesurées avec les cellules réalisées par évaporation.

III. Conclusion du chapitre 4

C'est finalement la molécule de type DAD non pontée qui conduit aux cellules les plus performantes en raison d'un courant plus élevé. Celle-ci possède en effet le coefficient d'absorption à l'état solide le plus fort. De plus la propension qu'ont les deux bras de la molécule à s'oxyder indépendamment l'un de l'autre pourrait permettre un meilleur transport des charges positives qui n'a pas été mesuré. Alors que la molécule **DAD-2** présente à l'état solide un spectre d'absorption qui s'étend dans le proche infrarouge, quasiment aucun des photons absorbés au-delà de 600 nm n'est converti en électricité par les cellules correspondantes.

Les performances atteintes avec le composé **DAD-1** restent toutefois plus modestes que celles obtenues avec la molécule **DA-1** qui, dans des dispositifs très similaires, permet d'atteindre un rendement de photoconversion de 2,5% grâce à une V_{oc} plus importante et un meilleur FF.¹⁷³ Ces observations démontrent ici à nouveau l'intérêt, parfois, d'utiliser de petites molécules.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'élaboration de cellules solaires organiques passe par la mise au point de matériaux donneurs d'électron absorbant dans le domaine du spectre visible, présentant de bonnes mobilités de charge et des niveaux HOMO et LUMO adaptés respectivement au travail de sortie de l'anode et du niveau LUMO du matériau accepteur d'électron. Au cours de cette thèse, de nouveaux composés apparentés à trois familles de molécules conjuguées ont été synthétisés, caractérisés et testés en tant que matériau donneur d'électron au sein de cellules solaires organiques. A travers ces molécules, l'impact sur les propriétés des matériaux de plusieurs stratégies de rigidification a pu être étudié.

De deux natures, pont méthylène ou simple lien covalent entre deux cycles aromatiques, ces rigidifications ont aussi été appliquées à différentes parties des molécules. Ainsi, les blocs électro-attracteurs latéraux et les espaceurs centraux de dérivés de quaterthiophène, le motif riche en électron de molécules *push-pull* ou encore le centre électro-déficient de système conjugués symétriques ont été pontés.

La rigidification des unités dicyanovinyle des dérivés de quaterthiophène par un pont ortho-phénylène vue au chapitre 2 ainsi que le pontage du cœur dithiène-2-ylidicyanoéthylène au chapitre 4 conduisent à la formation d'un noyau de type fulvène sur les côtés (**4T-2** et **4T-4**) ou au centre des molécules (**DAD-2**). Dans tous les cas, cette modification provoque un déplacement bathochrome du spectre d'absorption causée par la stabilisation de la LUMO mais aussi et surtout une forte diminution de l'absorbance. Ces propriétés se révèlent délétères pour une utilisation comme donneur au sein de cellules solaires bicouches en présence de C₆₀ comme accepteur puisque les efficacités des dispositifs ne dépassent pas 0,4% quelle que soit la molécule incorporée et demeurent inférieures à celles enregistrées avec leurs analogues respectifs non pontés (0,5% pour **4T-1** et 1,1% pour **DAD-1**).

La présence d'une liaison covalente entre les positions ortho des cycles de la phénylthiénylamine induit elle aussi bien plus qu'une simple rigidification puisqu'elle donne naissance à un nouveau noyau aromatique, le thiéno[2,3-b]indole étudié dans le chapitre 3. Cet hétérocycle présente un caractère électro-donneur moins marqué que son modèle non ponté. Cependant, les petites molécules *push-pull* construites autour de ce dernier présentent des propriétés optiques et électroniques intéressantes avec notamment une bonne mobilité des trous pour le dérivé **TI-3**. Utilisé comme matériau donneur d'électron au sein de cellules bicouches, il constitue le plus petit *push-pull* à atteindre 1% de rendement PV. Le potentiel du motif thiéno[2,3-b]indole a ensuite été révélé en insérant entre ce dernier et le groupe DCV un espaceur thiophène afin de déstabiliser la HOMO de la molécule et d'améliorer ses propriétés d'absorption (**TI-5**). Les dispositifs bicouches basés sur ce composé et le C₆₀ comme matériau accepteur présentent en effet une efficacité maximum de 3,1%.

Perturbant globalement moins les propriétés électroniques que les deux types de rigidification précédents, la présence d'un pont méthylène reliant les positions 3 et 3' d'un 2,2'-bithiophène pour conduire au cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène impose la planéité du

système, favorisant la délocalisation électronique. Placé au sein de dérivés d' α,ω -bis-(dicyanovinyl)quaterthiophène (**4T-3**, **4T-4**, **4T-6** et **4T-7**) ou utilisé comme espaceur dans un *push-pull* (**TI-7**), le bloc CPDT induit un décalage du spectre d'absorption vers les faibles énergies en élevant le niveau HOMO des molécules et accroît leur absorbance. Utilisés comme matériaux donneurs, ces composés permettent toujours d'atteindre des rendements de photoconversion supérieurs à ceux obtenus avec leurs parents non pontés (**4T-1** et **TI-6**). Parmi les résultats marquants, le composé **4T-3** a par ailleurs permis la réalisation de cellules HHJ préparées par co-évaporation avec du C₆₀ présentant un rendement PV de 4,3%, un record pour un dérivé de quaterthiophène, tandis que l'allongement des chaînes aliphatiques de ce dernier (**4T-7**) a entraîné une amélioration des performances des cellules bicouches, passant d'un maximum de 2,8% à 3,4% de rendement.

La rigidification par pontage covalent de systèmes conjugués utilisés comme matériau donneur d'électron dans des cellules solaires peut amener à des améliorations significatives des performances photovoltaïques. Ces travaux montrent cependant que cette approche d'ingénierie moléculaire est fortement dépendante du type de pontage et de sa position.

En perspectives de ce travail de thèse, de nouvelles cibles peuvent ainsi être envisagées comme le bloc riche en électron thiéno[2,3-*b*]quinoline résultant cette fois de l'incorporation d'un pont méthylène entre les positions ortho des cycles de la phénylthiénylamine. A la différence du noyau thiéno[2,3-*b*]indole, le doublet de l'azote ne participerait à l'aromaticité d'aucun des systèmes, favorisant le transfert de charge. Il pourrait être bénéfique d'utiliser encore une fois ce pont méthylène en remplacement de la simple liaison pour la rigidification du cœur dithièn-2-ylidicyanoéthylène de **DAD-1**. D'autre part, parmi les réactions de cyclisation intramoléculaire mises en œuvre au cours de ces travaux, la réaction de Cadogan est un outil sur lequel il est possible de s'appuyer pour synthétiser d'autres molécules pontées par un atome d'azote.

Enfin, il serait intéressant à l'avenir d'appliquer ces stratégies de rigidification dans la conception de nouveaux accepteurs moléculaires non-fullerènes. En effet, la stabilisation de la LUMO et le déplacement bathochrome important induit par exemple par la présence du noyau fulvène semblent particulièrement adaptés. Les matériaux accepteurs pourraient alors présenter un domaine d'absorption complémentaire à celui du matériau donneur.

Partie expérimentale

I. General Informations

All reagents from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Column chromatography was performed with analytical-grade solvents using Aldrich silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 230-400 mesh particle size). Flexible plates ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific) or staining with diiodine, unless otherwise stated.

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 (^1H , 300 MHz and ^{13}C , 75 MHz), Bruker AVANCE DRX 500 (^1H , 500 MHz and ^{13}C , 125 MHz) and Bruker AVANCE HD 700 (^1H , 700 MHz and ^{13}C , 175 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to TMS and coupling constants J in Hz. Residual non-deuterated solvent was used as an internal standard.

Infrared spectra were recorded on a Bruker spectrometer Vertex 70.

UV-Vis absorption and emission spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer Lambda 950 spectrometer and a PTI spectrofluorimeter mod. Quanta Master 1 coupled with a thermostat, using a Xenon lamp (70 W) as source and slits of 1 nm in a conventional quartz cell (light pass 10 mm).

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol, DCTB or α -terthiophene as matrix.

Cyclic voltammetry was performed using a Biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation in dichloromethane solutions purchased from Carlo Erba (HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) was purchased from Sigma-Aldrich and recrystallized prior to use. Solutions were degassed by argon bubbling prior to each experiment. Experiments were carried out in a one-compartment cell equipped with platinum working microelectrode ($\varnothing = 2$ mm) and a platinum wire counter electrode. An Ag/AgNO_3 (0.01 M in CH_3CN) electrode was used as reference and checked against the ferrocene/ferricinium couple (Fc^+/Fc) before and after each experiment.

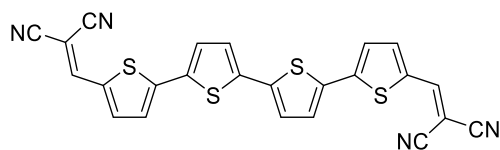
Elemental analyses were performed with a thermo-electron instrument (FLASH 2000, Thermo Scientific).

DSC and TGA were performed with TA Instruments Q20 and Q500 respectively.

X-ray single-crystal diffraction data were collected on a BRUKER-NONIUS KappaCCD diffractometer, equipped with a graphite monochromator utilizing $\text{MoK}\alpha$ radiation. The structures were solved by direct methods and refined on F^2 by full-matrix least-squares method, using SHELX-97 package (G.M. Sheldrick, 1998). All non-H atoms were refined anisotropically and the H atoms were included at calculated positions without refinement. The Absorption was corrected by SADABS program (Bruker AXS area detector scaling and absorption correction, v2008/1, Sheldrick, G.M. (2008)).

II. Synthetic procedures

2,2'-(2,2':5',2'':5'',2''':5''''-quaterthiène-5,5''''-diylbis(diméthylidène)diopropanedinitrile (4T-1)

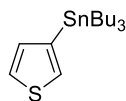


A mixture of 2,2'-bithiène-5,5'-diylbis-(triméthylstannane) synthesized according to literature²²³ (202 mg, 0.41 mmol), [(5-bromothiophen-2-yl)méthylidène]propanedinitrile^{132b} (233 mg, 0.98

mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (26 mg, 0.02 mmol) in 8 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. After cooling, water (100 mL) and Et₂O (100 mL) was added. The solution was allowed to cool in the freezer. The precipitate was filtered off and washed thoroughly with diethyl ether, dichlorométhane, ethanol, acetone and pentane yielding **4T-1** (190 mg, 0.39 mmol, 96%) as a grey powder.

m.p.: 309°C (onset DSC). **IR (neat):** $\nu = 2221\text{ cm}^{-1}$ (C≡N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 516 nm (66400 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (MALDI-TOF):** calc. for C₂₄H₁₀N₄S₄: 481.9788, found: 481.9791. **Anal.** calc. for C₂₄H₁₀N₄S₄: C, 59.73; H, 2.09; N, 11.61; S, 26.57%; found: C, 59.37; H, 2.12; N, 11.61; S, 26.58%. ¹H and ¹³C NMR were not recorded due to solubility issues.

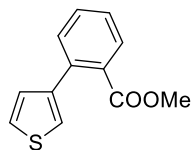
Tributyl(thiophen-3-yl)stannane (1)



In a 250 mL Round Bottom Schlenk, a solution of *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 40.5 mL, 101.2 mmol) was added slowly to a solution of 3-bromothiophène (15 g, 92 mmol) in anhydrous Et₂O (100 mL) cooled to -78°C under argon atmosphere. After 1 h of stirring at -78°C, a white precipitate was observed and Bu₃SnCl (27.5 mL, 101.2 mmol) was added slowly. The reaction mixture was allowed to reach room temperature. After addition of Et₂O (100 mL), the mixture was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl, dried over MgSO₄ and concentrated to dryness. The residue was dissolved in EtOAc (200 mL) and treated with a saturated aqueous solution of NaF (100 mL). The resulting white precipitate was filtered off and the solution was washed with a saturated aqueous solution of NaCl and finally dried over MgSO₄ to give a colourless oil (33.9 g, 90.8 mmol, 99%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.45 (dd, ³J=4.7, ⁴J=2.5, 1H), 7.34 (dd, ⁴J=2.5, ⁴J=1.1, 1H), 7.16 (dd, ³J=4.7, ⁴J=1.1, 1H), 1.50-1.57 (m, 6H), 1.28-1.37 (m, 6H), 0.96-1.12 (m, 6H), 0.89 (t, ³J=7.4, 9H). In accordance with literature.^{146a}

Méthyl 2-(thiophen-3-yl)benzoate (2)



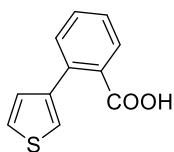
In a 250 mL Round Bottom Schlenk, a mixture of compound tributyl(thiophen-3-yl)stannane (22.89 g, 61.3 mmol) and méthyl 2-bromobenzoate (11 g, 7.2 mL, 51 mmol) in toluène (100 mL) was degassed with argon for 30 min before addition

²²³ S. Kotani, K. Shiina, K. Sonogashira, *J Organomet Chem*, **1992**, 429, 403-413.

of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.18 g, 1.02 mmol). The reaction mixture was refluxed for 24 h under argon atmosphere. After evaporation of the solvent, the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ CH_2Cl_2 1:3 to 1:1) to give a colourless oil (11 g, 50.4 mmol, 99%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (dd, $^3J=7.7$, $^4J=1.2$, 1H), 7.50 (dd, $^3J=7.5$, $^4J=1.5$, 1H), 7.42 (ddd, $^3J=7.6$, $^3J=7.5$, $^4J=1.2$, 1H), 7.39 (ddd, $^3J=7.7$, $^3J=7.6$, $^4J=1.5$, 1H), 7.34 (dd, $^3J=5.0$, $^4J=3.0$, 1H), 7.25 (dd, $^4J=3.0$, $^4J=1.2$, 1H), 7.09 (dd, $^3J=5.0$, $^4J=1.2$, 1H), 3.72 (s, 3H). In accordance with literature.^{146a}

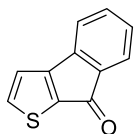
2-(Thiophen-3-yl)benzoic acid (3)



In a 500 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, a 4 M solution of NaOH (39 mL) was added to a solution of methyl 2-(thiophen-3-yl)benzoate (8.45 g, 38.7 mmol) in EtOH (80 mL). The mixture was warmed and stirred at 90°C for 2 h. The mixture was cooled to 0°C before dropwise addition of concentrated HCl (12 mol.L⁻¹, 13 mL). At room temperature, the mixture was diluted with Et₂O (250 mL), washed with water and dried to afford the pure compound as a yellowish solid (7.5 g, 36.7 mmol, 95%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.0 (br. s, 1H), 7.93 (d, $^3J=7.6$, 1H), 7.55 (dd, $^3J=7.5$, $^3J=7.5$, 1H), 7.43-7.40 (m, 2H), 7.33 (dd, $^4J=3.0$, $^3J=4.9$, 1H), 7.27 (dd, $^4J=3.0$, $^4J=1.3$, 1H); 7.13 (dd, $^3J=4.9$, $^4J=1.3$, 1H). **m.p.**: 90-91°C. In accordance with literature.^{146a}

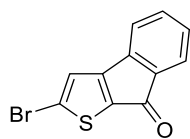
8H-Indeno[2,1-b]thiophen-8-one (4)



A mixture of 2-(thiophen-3-yl)benzoic acid (7.41 g, 36.3 mmol) and thionyl chloride (15 mL, 205.7 mmol) was stirred 16h at 45°C under argon atmosphere. After evaporation of the excess of thionyl chloride under vacuum, the resulting brown oil was dissolved in anhydrous CS_2 (100 mL). This solution was added dropwise over a period of 5 min through a dropping funnel to a 500 mL three-necked round bottom flask containing a suspension of AlCl_3 (11.13 g, 83.4 mmol) in CS_2 (100 mL) under stirring. The reaction mixture was then refluxed for 16 h. At room temperature, this solution was poured into a mixture of ice (250 mL) and concentrated HCl (50 mL). After separation, the organic phase was concentrated and then diluted with Et₂O (100 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O. All organic phases were gathered and washed with a saturated aqueous solution of NaCl, dried over MgSO_4 and concentrated to dryness. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane/ CH_2Cl_2 1:1) gave a yellow solid (5.67 g, 30.4 mmol, 84%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (d, $^3J=4.6$, 1H), 7.47 (d, $^3J=7.0$, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.17 (d, $^3J=7.2$, 1H), 7.16 (m, 1H), 7.12 (d, $^3J=4.6$, 1H). **m.p.**: 106-110°C. In accordance with literature.^{146a}

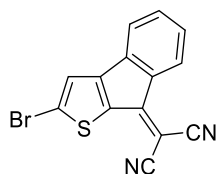
2-Bromo-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-one (5)



Br_2 (1.96 mL, 27.4 mmol) was added dropwise to a solution of 8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-one (5.1 g, 38.34 mmol) and NaHCO_3 (2.53 g, 30.1 mmol) in CHCl_3 (180 mL) cooled to 0°C . The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 16 h. Water (500 mL) was added and the mixture was extracted by CH_2Cl_2 . The organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NaHCO_3 , water (2 x 100 mL), dried over MgSO_4 and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ CH_2Cl_2 1:1) yielding the bromo derivative as a yellow-orange powder (6.3 g, 23.8 mmol, 87%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (ddd, $^3J=7.2$, $^4J=1.2$, $^5J=0.7$, 1H), 7.34 (ddd, $^3J=7.2$, $^3J=7.2$, $^4J=1.2$, 1H), 7.19 (ddd, $^3J=7.2$, $^3J=7.2$, $^4J=1.0$, 1H), 7.17 (s, 1H); 7.13 (ddd, $^3J=7.2$, $^4J=1.0$, $^5J=0.7$, 1H). **m.p.**: 135-136 $^\circ\text{C}$. In accordance with literature.^{146a}

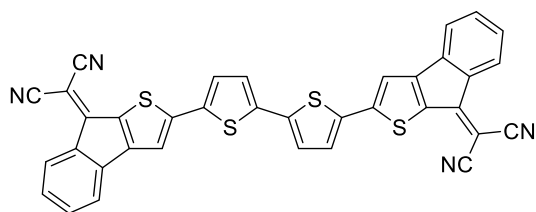
(2-Bromo-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)propanedinitrile (6)



Malononitrile (817 mg, 12.37 mmol) was added to a solution of **5** (1.64 g, 6.19 mmol) and sodium acetate (761 mg, 9.28 mmol) in EtOH (150 mL). The reaction mixture was refluxed for 1.5 h and cooled with an ice bath. The precipitate was recovered by filtration and was washed with EtOH and pentane to give compound **6** as a brown powder (1.90 g, 6.07 mmol, 98%).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.12 (d, $^3J=7.6$, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.29 (d, $^3J=7.4$, 1H), 7.32-7.21 (m, 3H). **m.p.**: 254-258 $^\circ\text{C}$. In accordance with literature.^{146a}

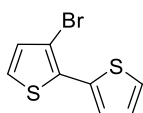
2,2'-[2,2'-Bithiene-5,5'-diylbis(8H-indeno[2,1-b]thien-2-yl-8-ylidene)]dipropanedinitrile (4T-2)



A mixture of 2,2'-bithiophene-5,5'-diylbis(trimethylstannane) (321 mg, 0.65 mmol), (2-bromo-8H-indeno[2,1-b]thiophen-8-ylidene)propanedinitrile **6** (450 mg, 1.44 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (40 mg, 0.03 mmol) in 20 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. Upon cooling to room temperature, the precipitate was filtered off then purified by sequential grinding - washing cycles using distilled THF yielding **4T-2** (366 mg, 0.58 mmol, 89%) as a black powder. The absence of **6T** by-product was monitored by MALDI-TOF mass spectrometry.

m.p.: 490°C (dec., onset DSC). **IR (neat)**: $\nu = 2216\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 592, 362\text{ nm}$. **HRMS (EI)**: calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4$: 630.0101, found: 630.0105. **Anal.** calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 68.55; H, 2.24; N, 8.88; S, 20.33%; found: C, 67.23; H, 2.27; N, 8.88; S, 19.85%. ^1H and ^{13}C NMR were not recorded due to solubility issues.

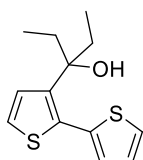
3-Bromo-2,2'-bithiophene (7)



A Grignard solution was prepared by controlled addition of 2-bromothiophene (7.75 g, 4.60 mL, 47.5 mmol) on magnesium (1.81 g, 74.4 mmol) in anhydrous diethyl ether (60 mL) and further reflux for 45 minutes under argon. This Grignard solution was added dropwise under argon to a stirred and cooled (about 0°C) suspension of Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (338 mg, 0.41 mmol) and 2,3-dibromothiophene (10 g, 4.68 mL, 41 mmol) in anhydrous diethyl ether (20 mL). After stirring at 0°C for 14h, 20 mL of methanol was added and the mixture was filtered through a 3 cm MgSO₄/silica gel double layer. After further washing of the layer with 30 mL of diethyl ether, the combined solutions were rotary evaporated under *vacuum*. The residual oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) yielding 3-bromo-2,2'-bithiophene (9.91 g, 40.4 mmol, 98%) as a colourless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.42 (dd, ³J=3.7, ⁴J=1.2, 1H), 7.36 (dd, ³J=5.2, ⁴J=1.2, 1H), 7.19 (d, ³J=5.4, 1H), 7.09 (dd, ³J=5.2, ³J=3.7, 1H), 7.02 (d, ³J=5.4, 1H). In accordance with literature.¹⁷⁹

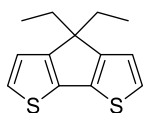
3-(2,2'-Bithiophen-3-yl)pentan-3-ol (8)



A solution of 3-bromo-2,2'-bithiophene (9.80 g, 40.0 mmol) in 20 mL anhydrous diethyl ether was added slowly over 15 min to a solution of *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 16.8 mL, 42.0 mmol) in 60 mL anhydrous diethyl ether cooled to -78°C under argon. 3-Pentanone (3.44 g, 4.32 mL, 40.0 mmol) was added *via* a syringe to the mixture at -78°C, followed by stirring at room temperature for 14h. The reaction was quenched at 0°C with a saturated aqueous solution of NH₄Cl. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed with brine, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The oily residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:3 to CH₂Cl₂) yielding 3-(2,2'-bithiophen-3-yl)pentan-3-ol (8.57 g, 34.0 mmol, 85%) as a slightly yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.37 (dd, ³J=5.2, ⁴J=1.0, 1H), 7.26 (d, ³J=5.4, 1H), 7.12 (dd, ³J=3.5, ⁴J=1.0, 1H), 7.02 (dd, ³J=5.2, ³J=3.5, 1H), 6.97 (d, ³J=5.4, 1H), 1.96 (s, 1H), 1.89 – 1.65 (m, 4H), 0.82 (t, ³J=7.4, 6H). In accordance with literature.¹⁷⁹

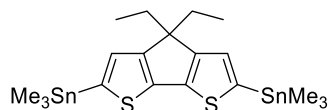
4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene (9)



H₂SO₄ (27 mL) was added dropwise to 3-(2,2'-bithiophen-3-yl)pentan-3-ol (8.57 g, 34.0 mmol) in 350 mL of *n*-octane under stirring at room temperature. After additional stirring of 20h, the reaction mixture was poured into water and CH₂Cl₂ was added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO₃ solution, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) yielding 4,4-diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene (4.16 g, 17.8 mmol, 52%) as a white oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.16 (d, ³J=4.9, 2H), 6.93 (d, ³J=4.9, 2H), 1.89 (q, ³J=7.4, 4H), 0.59 (t, ³J=7.4, 6H). In accordance with literature.¹⁷⁹

(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithienyl-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (10)

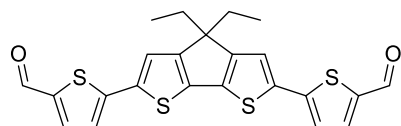


n-BuLi (1.6 M in hexanes, 5.73 mL, 9.17 mmol) was added dropwise to 4,4-diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene (860 mg, 3.67 mmol) in 25 mL of anhydrous THF cooled to -78°C. The mixture was

then warmed up to room temperature and further stirred for 2 h. The reaction mixture was cooled to -78°C and Me₃SnCl (1 M in hexanes, 9.17 mL, 9.17 mmol) was added. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 14h. Water and CH₂Cl₂ were added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO₃ solution and brine, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure yielding the distanne (1.98 g, 3.54 mmol, 96%) as a slightly brown solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 6.94 (s, 2H), 1.87 (q, ³J=7.4, 4H), 0.64 (t, ³J=7.4, 6H), 0.37 (s, 18H).

5,5'-(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithienyl-2,6-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (11)

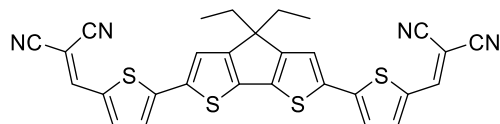


A mixture of **10** (1.00 g, 1.79 mmol), 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (751 mg, 0.44 mL, 3.93 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (103 mg, 0.09 mmol)

in 40 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. After cooling, water and CH₂Cl₂ was added. The organic phase was separated and washed with brine, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:1 to CH₂Cl₂) yielding the dialdehyde (710 mg, 1.56 mmol, 87%) as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.85 (s, 2H), 7.66 (d, ³J=4.0, 2H), 7.24 (d, ³J=4.0, 2H), 7.21 (s, 2H), 1.96 (q, ³J=7.4, 4H), 0.65 (t, ³J=7.4, 6H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 182.4 (2C), 159.4 (2C), 147.9 (2C), 141.2 (2C), 138.4 (2C), 137.6 (2C), 137.5 (2C), 123.5 (2C), 120.6 (2C), 55.7, 30.3 (2C), 9.3 (2C). **m.p.**: 214°C (onset DSC). **IR (neat)**: ν = 1645 cm⁻¹ (C=O). **HRMS (MALDI-TOF)**: calc. for C₂₃H₁₈O₂S₄: 454.0190, found: 454.0197.

2,2'-[(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithienyl-2,6-diyl)bis(thiène-5,2-diylmethylidène)]dipropanedinitrile (4T-3)

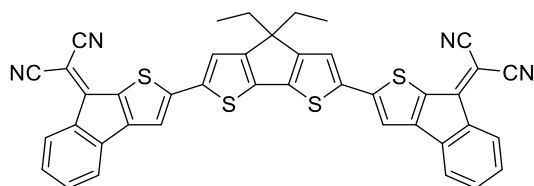


A solution of **11** (400 mg, 0.88 mmol), malononitrile (175 mg, 2.64 mmol) and triethylamine (9 mg, 12 μL, 0.09 mmol) in 100 mL of CHCl₃ was stirred under reflux

for 14 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the solvent was rotary evaporated. The residual powder was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 3:1 to CH₂Cl₂) yielding **4T-3** (456 mg, 0.82 mmol, 94%) as a dark blue-green powder.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.80 (s, 2H), 7.64 (d, $^3J=4.5$, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.31 (d, $^3J=4.5$, 2H), 2.00 (d, $^3J=7.2$, 4H), 0.63 (t, $^3J=7.2$, 6H). **^{13}C NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 160.9 (2C), 150.6 (2C), 150.3 (2C), 141.3 (2C), 140.3 (2C), 137.9 (2C), 133.8 (2C), 124.4 (2C), 122.3 (2C), 115.1 (2C), 114.4 (2C), 75.9 (2C), 56.4, 30.8 (2C), 9.4 (2C). **m.p.**: 303°C (onset DSC). **IR (neat)**: $\nu = 2216\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 595 nm (80300 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HRMS (EI)**: calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_4$: 550.0414, found: 550.0438. **Anal.** calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 63.25; H, 3.29; N, 10.17; S, 23.29%; found: C, 62.99; H, 3.18; N, 10.05; S, 23.21%.

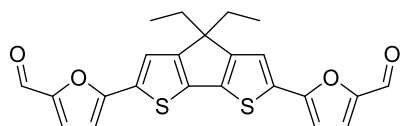
2,2'-[(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)bis(8H-indeno[2,1-b]thien-2-yl-8-ylidene)]dipropanedinitrile (4T-4)



A mixture of **10** (366 mg, 0.65 mmol), **6** (450 mg, 1.44 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (40 mg, 0.03 mmol) in 20 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. Upon cooling to room temperature, the precipitate was filtered off then purified by sequential grinding - washing cycles using distilled THF yielding **4T-4** (379 mg, 0.54 mmol, 83%) as a black powder. The absence of **6T** by-product was monitored by MALDI-TOF mass spectrometry.

m.p.: 451°C (dec., onset DSC). **IR (neat)**: $\nu = 2216\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 720, 444, 378\text{ nm}$. **HRMS (EI)**: calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4$: 698.0727, found: 698.0745. **Anal.** calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 70.46; H, 3.17; N, 8.02; S, 18.35%; found: C, 69.51; H, 3.17; N, 7.84; S, 17.97%.

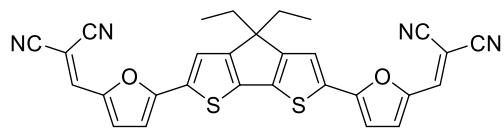
5,5'-(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)difuran-2-carbaldehyde (12)



A mixture of **10** (583 mg, 1.04 mmol), 5-Bromo-2-furaldehyde (401 mg, 2.29 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (60 mg, 0.05 mmol) in 20 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. After cooling, water and CH_2Cl_2 was added. The organic phase was separated and washed with brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /pentane 1:1) yielding the dialdehyde (**12**) (390 mg, 0.92 mmol, 89%) as a red powder.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.58 (s, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.29 (d, $^3J=3.8$, 2H), 6.66 (d, $^3J=3.8$, 2H), 1.95 (q, $^3J=7.4$, 4H), 0.62 (t, $^3J=7.4$, 6H). **^{13}C NMR** (75 MHz, Acetone- d_6) δ : 177.0 (2C), 160.4 (2C), 155.4 (2C), 152.5 (2C), 139.4 (2C), 133.6 (2C), 125.4 (2C), 121.6 (2C), 108.3 (2C), 56.2, 30.7 (2C), 9.3 (2C). **m.p.**: 186 - 187°C. **IR (neat)**: $\nu = 1658\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$). **HRMS (EI)**: calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$: 422.0647, found: 422.0650.

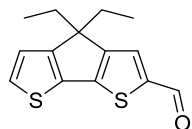
2,2'-[(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)bis(furan-5,2-diylmethylylidene)]dipropanedinitrile (4T-5)



A solution of **12** (100 mg, 0.24 mmol), malononitrile (47 mg, 0.71 mmol) and triethylamine (2 mg, 0.02 mmol) in 100 mL of CHCl_3 was stirred under reflux for 14 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the solvent was rotary evaporated. The residual powder was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /petroleum ether 3:1 to CH_2Cl_2) followed by Soxhlet extraction for 48 h with diethyl ether. The product was finally collected from dichloromethane. The solution was then concentrated by evaporation yielding **4T-5** (113 mg, 0.22 mmol, 92%) as a dark blue-green powder.

m.p.: 348°C (onset DSC). **IR (neat):** $\nu = 2217 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 591 nm (88700 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HRMS (FAB):** calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$: 518.0871, found: 518.0879. **Anal.** calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$: C, 67.16; H, 3.50; N, 10.80; S, 12.36%; found: C, 66.89; H, 3.51; N, 10.76; S, 12.35%. ^1H and ^{13}C NMR were not recorded due to solubility issues.

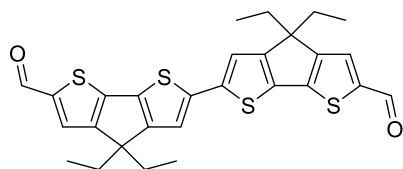
4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-2-carbaldehyde (13)



Under argon atmosphere, POCl_3 (707 mg, 0.43 mL, 4.61 mmol) was added to a solution of compound **9** (900 mg, 3.84 mmol) and anhydrous DMF (561 mg, 0.59 mL, 7.68 mmol) in 1,2 dichloroethane (100 mL). The mixture was refluxed (85°C) for 16 h and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (200 mL) was added and the mixture was further stirred for 8 h. CH_2Cl_2 was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ AcOEt 9:1) yielding **13** (980 mg, 97%) as a yellowish solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.83 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.41 (d, $^3J=4.9$, 1H), 6.98 (d, $^3J=4.9$, 1H), 1.94 (q, $^3J=7.5$, 4H), 0.60 (t, $^3J=7.5$, 6H). In accordance with literature.²²⁴

4,4,4',4'-Tetraethyl-4H,4'H-2,2'-bicyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-6,6'-dicarbaldehyde (14)



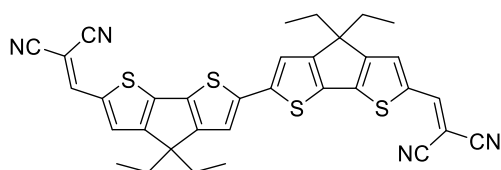
To a screw-capped glass tube equipped with a magnetic stirring bar were added $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (19.7 mg, 0.051 mmol), 12 mL of DMSO, and **13** (450 mg, 1.72 mmol). To the resulting mixture AgF (435 mg, 3.43 mmol) was added and the whole was heated at 60 °C for 5 h. Then, the mixture was cooled to room temperature and passed through a Celite pad, which was washed with dichloromethane. The filtrate was washed with water and the aqueous layer was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO_4 and

²²⁴ D. Zhou, N. Cai, H. Long, M. Zhang, Y. Wang, P. Wang, *J Phys Chem C*, **2011**, *115*, 3163-3171.

concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ethyl acetate 3:1) yielding **14** (360 mg, 80%) as a red solid.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 9.82 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 1.98 (q, $^3J=7.3$, 8H), 0.62 (t, $^3J=7.3$, 12H). **^{13}C NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 183.0 (2C), 163.1 (2C), 158.0 (2C), 147.7 (2C), 144.4 (2C), 142.6 (2C), 135.8 (2C), 130.6 (2C), 118.8 (2C), 55.9 (2C), 30.7 (4C), 9.4 (4C). **m.p.** 276°C (onset DSC). **IR (neat)**: $\tilde{\nu}$ = 1646 cm^{-1} (C=O). **HRMS (EI)**: calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$: 522.0806, found: 522.0816.

2,2'-[(4,4',4'-Tetraethyl-4H,4'H-2,2'-bicyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-6,6'-diyl)-dimethylylidene]dipropanedinitrile (4T-6)

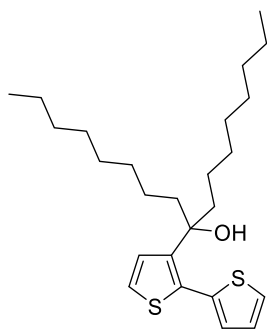


A solution of **14** (160 mg, 0.31 mmol), malononitrile (61 mg, 0.92 mmol) and triethylamine (3 mg, 0.03 mmol) in 50 mL of CHCl_3 was stirred under reflux for 14 h. The reaction mixture was allowed to cool to room

temperature and the solvent was rotary evaporated. The residual powder was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /petroleum ether 3:1 to CH_2Cl_2) followed by Soxhlet extraction for 48 h with diethyl ether. The product was finally collected from dichloromethane. The solution was then concentrated by evaporation yielding **4T-6** (113 mg, 0.22 mmol, 92%) as a dark blue-green powder.

m.p.: 375°C (dec., onset DSC). **IR (neat)**: ν = 2206 cm^{-1} (C \equiv N). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 583, 609 nm (94000, 93000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HRMS (MALDI-TOF)**: calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_4$: 618.1040, found: 618.1032. **Anal.** calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 65.99; H, 4.23; N, 9.25; S, 20.72%; found: C, 65.03; H, 4.06; N, 9.16; S, 20.78%. ^1H and ^{13}C NMR were not recorded due to solubility issues.

9-(2,2'-Bithiophen-3-yl)heptadecan-9-ol (15)

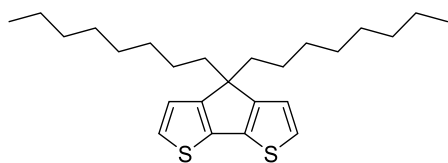


A solution of 3-bromo-2,2'-bithiophene **7** (2.48 g, 10.1 mmol) in 50 mL anhydrous diethyl ether was added slowly over 15 min to a solution of *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 4.25 mL, 10.6 mmol) in 40 mL anhydrous diethyl ether cooled to -78°C under argon. 9-Heptadecanone (2.57 g, 10.1 mmol) was added *via* a syringe to the mixture at -78°C, followed by stirring at room temperature for 14h. The reaction was quenched at 0°C with a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined

organic phases were washed with brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The oily residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /petroleum ether 1:3) yielding **15** (3.20 g, 7.6 mmol, 76%) as a slightly yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (dd, $^3J=5.2$, $^4J=1.2$, 1H), 7.25 (d, $^3J=5.4$, 1H), 7.09 (dd, $^3J=3.5$, $^4J=1.2$, 1H), 7.02 (dd, $^3J=5.2$, $^3J=3.5$, 1H), 6.98 (d, $^3J=5.4$, 1H), 1.82 – 1.59 (m, 4H), 1.32 – 1.13 (m, 24H), 0.87 (m, 6H). In accordance with literature.¹⁷⁹

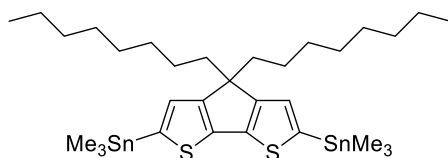
4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene (**16**)



H_2SO_4 (8 mL) was added dropwise to **15** (3.20 g, 7.6 mmol) in 60 mL of *n*-octane under stirring at room temperature. After additional stirring of 20h, the reaction mixture was poured into water and CH_2Cl_2 was added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO_3 solution, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: pentane) yielding **16** (1.56 g, 3.9 mmol, 51%) as a yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.14 (d, $^3J=4.9$, 2H), 6.93 (d, $^3J=4.9$, 2H), 1.88 – 1.73 (m, 4H), 1.31 – 1.06 (m, 20H), 1.00 – 0.79 (m, 10H). In accordance with literature.¹⁷⁹

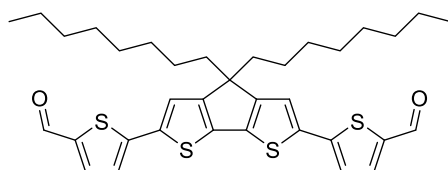
(4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (**17**)



n-BuLi (2.5 M in hexanes, 3.87 mL, 9.68 mmol) was added dropwise to **16** (1.56 g, 3.87 mmol) in 45 mL of anhydrous THF cooled to -78°C . The mixture was then warmed up to room temperature and further stirred for 2 h. The reaction mixture was cooled to -78°C and Me_3SnCl (1 M in hexanes, 9.68 mL, 9.68 mmol) was added. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 14h. Water and CH_2Cl_2 were added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO_3 solution and brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure yielding the distanne (2.82 g, 3.87 mmol, 99%) as a slightly brown oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.94 (s, 2H), 1.82 – 1.71 (m, 4H), 1.30 – 0.97 (m, 24H), 0.85 (t, $^3J=6.8$, 6H), 0.38 (s, 18H).

5,5'-(4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (**18**)

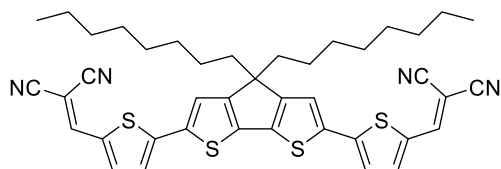


A mixture of **17** (680 mg, 0.93 mmol), 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (392 mg, 2.05 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (54 mg, 0.05 mmol) in 30 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. After cooling, water and CH_2Cl_2 was added. The organic phase was separated and washed with brine, dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /petroleum ether 1:1 to CH_2Cl_2) yielding the dialdehyde (480 mg, 0.77 mmol, 83%) as a red orange oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.85 (s, 2H), 7.67 (d, $^3J=4.0$, 2H), 7.24 (d, $^3J=4.0$, 2H), 7.21 (s, 2H), 1.98 – 1.77 (m, 4H), 1.30 – 1.09 (m, 20H), 1.05 – 0.91 (m, 4H), 0.82 (t, $^3J=6.8$, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 182.4 (2C), 160.1 (2C), 148.0 (2C), 141.1 (2C), 138.1 (2C), 137.7 (2C), 137.4 (2C), 123.5 (2C), 120.6 (2C), 54.6, 37.8 (2C), 31.9 (2C), 30.0 (2C), 29.4 (2C), 29.4 (2C), 24.7 (2C), 22.8 (2C), 14.2

(2C). **IR (neat)**: $\nu = 1651 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). **HRMS (FAB)**: calc. for $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_4$: 622.2068, found: 622.2055.

2,2'-[(4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithienyl-2,6-diyl)bis(thiene-5,2-diylmethylidene)]dipropanedinitrile (4T-7)

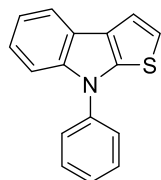


A solution of **18** (220 mg, 0.35 mmol), malononitrile (93 mg, 1.41 mmol) and triethylamine (4 mg, 5 μL , 0.03 mmol) in 100 mL of CHCl_3 was stirred under reflux for 14 h. The reaction mixture was allowed to cool to room

temperature and the solvent was rotary evaporated. The residual powder was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CHCl_3) yielding **4T-7** (244 mg, 0.34 mmol, 96%) as a dark blue-green powder.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (s, 2H), 7.60 (d, $^3J=4.2$, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.27 (d, $^3J=4.2$, 2H), 2.01 – 1.79 (m, 4H), 1.28 – 1.08 (m, 20H), 1.04 – 0.88 (m, 4H), 0.82 (t, $^3J=6.8$, 6H). **^{13}C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ : 161.2 (2C), 150.0 (2C), 149.9 (2C), 140.8 (2C), 139.4 (2C), 137.3 (2C), 133.3 (2C), 123.9 (2C), 121.7 (2C), 114.5 (2C), 113.9 (2C), 75.5 (2C), 54.9, 37.9 (2C), 31.9 (2C), 30.0 (2C), 29.4 (2C), 29.4 (2C), 24.7 (2C), 22.8 (2C), 14.2 (2C). **m.p.**: 210°C (onset DSC). **IR (neat)**: $\nu = 2216 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 595 nm (78500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HRMS (FAB)**: calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{S}_4$: 718.2292, found: 718.2307. **Anal.** calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{S}_4$: C, 68.49; H, 5.89; N, 7.79; S, 17.83%; found: C, 68.26; H, 5.90; N, 7.66; S, 17.73%.

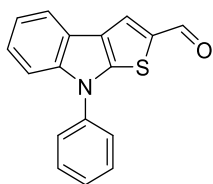
8-Phenyl-8H-thieno[2,3-b]indole (19)



A dry and argon-flushed schlenk flask was charged with diphenylamine (2.71 g, 16.0 mmol), palladium(II) acetate (90 mg, 0.4 mmol), tricyclohexylphosphine (224 mg, 0.8 mmol), sodium tert-butoxide (3.08 g, 32.0 mmol), 2,3-dibromothiophene (1.94 g, 8.0 mmol) and freshly distilled toluene (160 mL). The reaction mixture was refluxed (110°C) for 16 h under argon atmosphere and cooled to room temperature. CH_2Cl_2 was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/ CH_2Cl_2 98:2) yielding **19** (1.21 g, 61%) as a colourless oil.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ : 7.72 (m, 1H), 7.43 (m, 1H), 7.20 – 7.13 (m, 4H), 7.08 (m, 2H), 6.99 (m, 1H), 6.91 (d, $^3J=5.2$, 1H), 6.76 (d, $^3J=5.2$, 1H). **^{13}C NMR** (125 MHz, C_6D_6) δ : 145.3, 141.7, 139.2, 129.8 (2C), 127.0, 126.7, 125.3 (2C), 123.4, 123.1, 120.8, 119.4, 118.6, 111.6, 111.3. **HRMS (MALDI-TOF)**: calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NS}$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$): 248.0534, found: 248.0533.

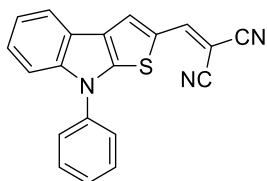
8-Phenyl-8H-thieno[2,3-b]indole-2-carbaldehyde (**20**)



Under argon atmosphere, POCl₃ (0.60 mL, 6.44 mmol) was added to a solution of compound **19** (1.07 g, 4.29 mmol) and anhydrous DMF (0.66 mL, 8.58 mmol) in 1,2 dichloroethane (80 mL). The mixture was refluxed (85°C) for 16 h under argon atmosphere and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (100 mL) was added and the mixture was further stirred for 8 h. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/CH₂Cl₂ 1:2) yielding **20** (1.10 g, 92%) as a yellow solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.91 (s, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.64 – 7.53 (m, 5H), 7.50 – 7.36 (m, 2H), 7.28 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 183.4, 144.3, 143.8, 143.1, 138.0, 130.2 (2C), 127.6, 126.3, 126.2, 125.3 (2C), 121.6, 121.2, 120.8, 119.6, 111.5. **m.p.** = 128-129°C. **IR (neat):** ν = 1658 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} = 346 nm. **HRMS (MALDI-TOF):** calc. for C₁₇H₁₁NOS: 277.0561, found: 277.0554.

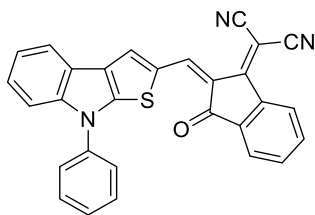
[(8-Phenyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)methylidene]propanedinitrile (**TI-1**)



Five drops of triethylamine were added to a mixture of compound **20** (350 mg, 1.26 mmol) and malononitrile (167 mg, 2.52 mmol) in CHCl₃ (30 mL). The reaction mixture was refluxed (65°C) for 16 h and cooled to room temperature. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was triturated with ethanol (100 mL, ultrasonic bath), filtered and washed with ethanol and then pentane to give **TI-1** as an orange solid (402 mg, 98%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.88 (m, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.66 – 7.41 (m, 7H), 7.32 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 151.5, 144.5, 144.0, 137.5, 135.7, 130.4 (2C), 129.4, 128.1, 127.6, 125.3 (2C), 121.8, 121.2, 121.1, 120.1, 114.7, 114.0, 111.8, 75.2. **m.p.** (onset DSC) = 210°C. **IR (neat):** ν = 2222 cm⁻¹ (C≡N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 424 nm (37000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (EI):** calc. for C₂₀H₁₁N₃S: 325.0674, found: 325.0673. **Anal.** calc. for C₂₀H₁₁N₃S: C, 73.83; H, 3.41; N, 12.91; S, 9.85%; found: C, 73.63; H, 3.15; N, 12.91; S, 9.76%.

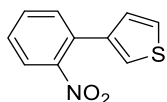
{(2E)-3-Oxo-2-[(8-phenyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)methylidene]-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene}propanedinitrile (**TI-2**)



3-(dicyanomethylene)indan-1-one (175 mg, 0.90 mmol) was added to a mixture of compound **20** (350 mg, 1.26 mmol) in hot ethanol (30 mL, 60°C). The reaction mixture was stirred for 5 min and cooled to room temperature. The crude residue was concentrated in vacuo and purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) followed by Soxhlet extraction for 24 h with diethyl ether. The product was finally collected from dichloromethane. The solution was then concentrated by evaporation yielding **TI-2** (397 mg, 97%) as a dark grey solid.

¹H NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.93 (s, 1H), 8.77 (m, 1H), 7.98 (d, ³J=7.9, 1H), 7.97 – 7.90 (m, 2H), 7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.67 – 7.60 (m, 4H), 7.55 (d, ³J=8.4, 1H), 7.53 – 7.44 (m, 2H), 7.31 (m, 1H). **¹³C NMR** (175 MHz, CD₂Cl₂) δ: 188.5, 161.4, 145.6, 145.0, 140.6, 139.5, 139.2, 138.3, 137.7, 135.6, 135.2, 135.1, 130.8 (2C), 128.3, 128.2, 125.9 (2C), 125.8, 125.8, 124.3, 123.6, 122.2, 122.0, 121.9, 115.4, 115.3, 112.1, 70.0. **m.p.** (onset DSC) 299°C. **IR (neat)**: ν = 2214 cm⁻¹ (C≡N), 1701 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 548 nm (49000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (EI)**: calc. for C₂₉H₁₅N₃O₃: 453.0936, found: 453.0927. **Anal.** calc. for C₂₉H₁₅N₃O₃: C, 76.80; H, 3.33; N, 9.27; S, 7.07%; found: C, 76.66; H, 3.29; N, 9.28; S, 6.97%.

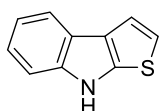
3-(2-Nitrophenyl)thiophene (21)



1-iodo-2-nitrobenzene (1.25 g, 5.0 mmol), 3-thienylboronic acid (832 mg, 6.5 mmol), NaHCO₃ (1.26 g, 15.0 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (289 mg, 0.25 mmol) were suspended in DMF (15 mL) and H₂O (15 mL) in a 50 mL long neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 50 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. Diethyl ether was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/AcOEt 9:1) yielding **21** (1.02 g, 99%) as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.79 (dd, ³J=8.0, ⁴J=1.3, 1H), 7.59 (td, ³J=7.5, ⁴J=1.3, 1H), 7.54 – 7.41 (m, 2H), 7.39 (dd, ³J=5.0, ³J=3.0, 1H), 7.33 (dd, ³J=3.0, ⁴J=1.3, 1H), 7.09 (dd, ³J=5.0, ⁴J=1.3, 1H).

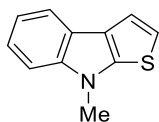
8H-Thieno[2,3-b]indole (22)



A mixture of compound **21** (3.0 g, 14.6 mmol), triphenylphosphine (9.20 g, 35.1 mmol) and MoO₂Cl₂(dmf)₂ synthesized according to literature²⁰³ (252 mg, 0.73 mmol) in dry toluene (150 mL) was stirred under argon atmosphere at 110°C for 14 h and cooled to room temperature. In order to completely oxidize the excess of triphenylphosphine, another portion of the catalyst (50 mg, 0.15 mmol) and DMSO (7 mL) were added and the resulting mixture was refluxed for 30 min. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was then purified by column chromatography on silica gel (eluent: toluene/petroleum ether 2:3) yielding **22** (2.23 g, 88%) as a white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.19 (br s, 1H), 7.82 (dd, ³J=8.3, ⁴J=0.7, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.16 (m, 2H), 6.90 (d, ³J=5.3, 1H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 142.3, 141.2, 125.6, 122.5, 122.3, 120.1, 119.4, 117.8, 117.2, 111.4. **m.p.** 210–211°C.

8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indole (23)

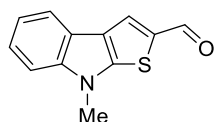


Potassium hydroxide (5.05 g, 90.1 mmol) was added in portions to a mixture of compound **22** (1.56 mg, 9.01 mmol) in DMSO (25 mL). The mixture was degassed with argon for 30 min and iodomethane (3.83 g, 27.0 mmol) was added dropwise.

The resulting reaction mixture was stirred for 4 h at 30°C under argon atmosphere and then poured into water (250 mL) and extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed thoroughly with water, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:4) yielding **23** (1.67 g, 8.90 mmol, 99%) as a white powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 – 7.82 (m, 1H), 7.44 – 7.29 (m, 3H), 7.27 – 7.19 (m, 1H), 6.91 (d, ³J=5.2, 1H), 3.86 (s, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 144.8, 142.6, 123.1, 122.0, 122.0, 119.4, 119.4, 118.4, 116.2, 109.1, 32.4. **m.p.** 66-67°C. **HRMS (EI)**: calc. for C₁₁H₉NS: 187.0456, found: 187.0457.

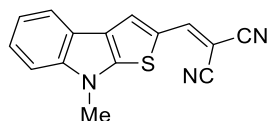
8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indole-2-carbaldehyde (**24**)



Under argon atmosphere, POCl₃ (0.73 mL, 7.85 mmol) was added to a solution of compound **23** (980 mg, 5.23 mmol) and anhydrous DMF (0.81 mL, 10.47 mmol) in 1,2 dichloroethane (80 mL). The mixture was refluxed (85°C) for 16 h under argon atmosphere and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (100 mL) was added and the mixture was further stirred for 8 h. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/Et₃N 95:5) yielding **24** (1.10 g, 98%) as a yellow-green solid.

¹H NMR (300 MHz, Acetone-d₆) δ: 9.89 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.26 (m, 1H), 3.94 (s, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, Acetone-d₆) δ: 183.4, 151.6, 144.3, 137.3, 130.9, 124.7, 124.6, 123.3, 121.6, 120.6, 111.0, 32.7. **m.p.** 108-109°C. **IR (neat)**: ν = 1635 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} = 360 nm. **HRMS (EI)**: calc. for C₁₂H₉NOS: 215.0405, found: 215.0399.

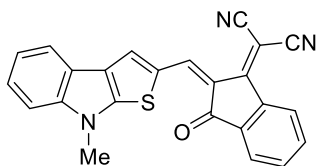
[(8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)methylidene]propanedinitrile (**TI-3**)



Five drops of triethylamine were added to a mixture of compound **24** (300 mg, 1.39 mmol) and malononitrile (184 mg, 2.79 mmol) in CHCl₃ (25 mL). The reaction mixture was refluxed (65°C) for 16 h and cooled to room temperature. The solvent was evaporated under vacuum and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether/Et₃N 70:25:5) yielding **TI-3** (300 mg, 82%) as an orange solid.

¹H NMR (300 MHz, Acetone-d₆) δ: 8.36 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.99 (m, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.32 (m, 1H), 4.05 (s, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, Acetone-d₆) δ: 155.0, 153.6, 145.1, 134.1, 128.9, 125.8, 125.7, 122.5, 122.4, 121.5, 116.3, 115.8, 111.5, 68.9, 33.2. **m.p.** (onset DSC) 217°C. **IR (neat)**: ν = 2201 cm⁻¹ (C≡N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 452 nm (62000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (EI)**: calc. for C₁₅H₉N₃S: 263.0517, found: 263.0521. **Anal.** calc. for C₁₅H₉N₃S: C, 68.42; H, 3.45; N, 15.96; S, 12.18%; found: C, 68.22; H, 3.28; N, 15.78; S, 12.06%.

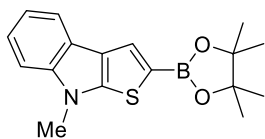
{{(2E)-2-[(8-methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)methylidene]-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene}propanedinitrile (TI-4)}



3-(Dicyanomethylene)indan-1-one (180 mg, 0.93 mmol) was added to a mixture of compound **24** (200 mg, 0.93 mmol) in hot ethanol (30 mL, 60°C). The reaction mixture was stirred for 5 min and cooled to room temperature. The crude residue was concentrated in vacuo and purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂) followed by Soxhlet extraction for 24 h with diethyl ether. The product was finally collected from dichloromethane. The solution was then concentrated by evaporation yielding **TI-4** (320 mg, 88%) as a dark grey solid.

¹H NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ: 9.05 (s, 1H), 8.66 – 8.61 (m, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.93 – 7.90 (m, 1H), 7.88 – 7.84 (m, 1H), 7.76 – 7.68 (m, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 1H), 3.95 (s, 3H). **¹³C NMR** (175 MHz, CD₂Cl₂) δ: 189.2, 161.6, 161.3, 145.2, 140.7, 140.6, 138.6, 137.4, 135.0, 134.3, 131.8, 127.6, 126.0, 125.4, 123.6, 122.7, 122.1, 121.7, 118.4, 116.1, 116.0, 110.7, 66.8, 33.4. **m.p.** (dec., onset DSC) 298°C. **IR (neat)**: ν = 2208 cm⁻¹ (C≡N), 1694 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 566 nm (71000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (EI)**: calc. for C₂₄H₁₃N₃OS: 391.0779, found: 391.0765. **Anal.** calc. for C₂₄H₁₃N₃OS: C, 73.64; H, 3.35; N, 10.73; S, 8.19%; found: C, 73.43; H, 3.30; N, 10.71; S, 7.99%.

8-Methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8H-thieno[2,3-b]indole (25)

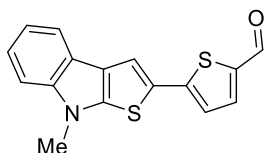


n-BuLi (1.6 M in hexanes, 1.32 mL, 2.11 mmol) was added dropwise to 8-methyl-8H-thieno[2,3-b]indole **23** (330 mg, 1.76 mmol) in 6 mL of anhydrous THF cooled to -78°C. The mixture was stirred for 30 min and 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.45 mL, 2.20 mmol)

was added. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 14h. Water and diethyl ether were added. The organic phase was separated, washed with water, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure yielding **25** (546 mg, 1.74 mmol, 99%) as a greenish oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.94 (s, 1H), 7.79 (d, ³J=7.8, 1H), 7.37 – 7.15 (m, 3H), 3.80 (s, 3H), 1.36 (s, 12H).

5-(8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (26)



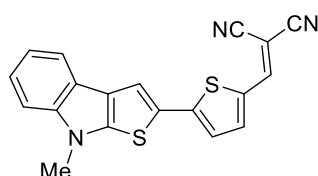
Compound **25** (300 mg, 0.96 mmol), 5-bromo-2-thiophenecarboxaldehyde (238 mg, 1.25 mmol), NaHCO₃ (241 mg, 2.87 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (55 mg, 0.05mmol) were suspended in DMF (5 mL) and H₂O (5 mL) in a 25 mL long neck flask

equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 100 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated in

vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂ with 0.5% Et₃N). To further improve the purity of the desired product, 25 mL of distilled pentane were added to a solution of **26** dissolved in a minimum amount of neutralized CH₂Cl₂ freshly filtered through a plug of basic aluminium oxide. Once cooled to 0°C, the resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane affording **26** (238 mg, 0.80 mmol, 84%) as an orange powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.80 (s, 1H), 7.79 (d, ³J=7.7, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.62 (d, ³J=3.9, 1H), 7.36 – 7.18 (m, 3H), 7.15 (d, ³J=3.9, 1H), 3.82 (s, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 182.3, 149.6, 145.6, 142.5, 140.1, 137.9, 127.2, 123.8, 122.9, 122.3, 122.0, 120.3, 119.8, 118.0, 109.5, 32.6. **m.p.**: 147 – 148°C. **IR (neat)**: ν = 1640 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} = 428 nm. **HRMS (FAB)**: calc. for C₁₆H₁₁NOS₂: 297.0282, found: 297.0285.

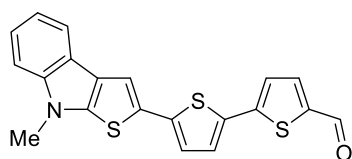
{[5-(8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)thiophen-2-yl]methylidene}propanedinitrile (**TI-5**)



Five drops of triethylamine were added to a mixture of compound **26** (150 mg, 0.50 mmol) and malononitrile (67 mg, 1.01 mmol) in CHCl₃ (8 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. 25 mL of distilled pentane were added. Once cooled to 0°C, the resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane yielding **TI-5** (170 mg, 0.49 mmol, 98%) as a grey solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ= 7.82 (d, ³J=7.7, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.59 (d, ³J=3.8, 1H), 7.42 – 7.32 (m, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.20 (d, ³J=3.8, 1H), 3.88 (s, 3H). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) δ: 152.2, 149.8, 146.8, 142.8, 140.9, 132.0, 126.5, 124.6, 123.5, 122.5, 121.9, 120.8, 120.0, 119.6, 115.0, 114.2, 109.7, 73.9, 32.8. **m.p.**: 235°C (onset DSC). **IR (neat)**: ν = 2216 cm⁻¹ (C≡N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 526 nm (51500 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (FAB)**: calc. for C₁₉H₁₁N₃S₂: 345.0394, found: 345.0388. **Anal.** calc. for C₁₉H₁₁N₃S₂: C, 66.06; H, 3.21; N, 12.16; S, 18.56%; found: C, 65.49; H, 3.18; N, 12.15; S, 18.57%.

5'-(8-methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)-2,2'-bithiophene-5-carbaldehyde (**27**)

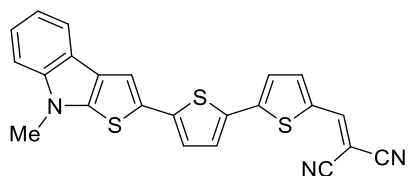


Compound **25** (250 mg, 0.80 mmol), 5'-bromo-2,2'-bithiophene-5-carbaldehyde (283 mg, 1.04 mmol), NaHCO₃ (201 mg, 2.39 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (46 mg, 0.04mmol) were suspended in DMF (5 mL) and H₂O (5 mL) in a 25 mL long neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 100 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂ with 0.5% Et₃N). To further improve the purity of the desired product, 25 mL of distilled pentane were added to a solution of **27** dissolved in a minimum amount of neutralized CH₂Cl₂ freshly filtered through a plug of basic aluminium oxide. Once cooled to 0°C, the resulting

precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane affording **27** (260 mg, 0.69 mmol, 86%) as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.84 (s, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.65 (d, ³J=3.9, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.38 – 7.18 (m, 5H), 7.05 (d, ³J=3.9, 1H), 3.84 (s, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ : 182.6, 147.3, 144.3, 142.3, 141.3, 141.2, 137.7, 133.1, 127.7, 127.1, 123.8, 123.5, 123.0, 122.6, 122.0, 120.0, 119.6, 116.1, 109.4, 32.6. **m.p.**: 182 – 183°C. **IR (neat)**: ν = 1659 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} = 449 nm. **HRMS (FAB)**: calc. for C₂₀H₁₃NOS₃: 379.0159, found: 379.0153.

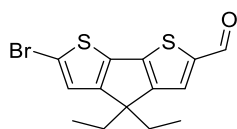
{[5'-(8-Methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)-2,2'-bithiophen-5-yl]methylidene}propanedinitrile (TI-6)



Five drops of triethylamine were added to a mixture of compound **27** (150 mg, 0.40 mmol) and malononitrile (52 mg, 0.79 mmol) in CHCl₃ (8 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. 25 mL of distilled pentane were added. Once cooled to 0°C, the resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane yielding **TI-6** (160 mg, 0.37 mmol, 95%) as a dark green solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.80 (d, ³J=8.0, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.62 (d, ³J=3.8, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.40 – 7.19 (m, 5H), 7.10 (d, ³J=3.1, 1H), 3.87 (s, 3H). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) δ : 150.0, 149.6, 144.8, 142.8, 142.4, 140.5, 133.1, 132.1, 128.5, 127.4, 124.1, 123.7, 123.3, 122.8, 122.0, 120.2, 119.7, 116.6, 114.6, 113.8, 109.5, 75.4, 32.6. **m.p.**: 236°C (onset DSC). **IR (neat)**: ν = 2214 cm⁻¹ (C \equiv N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 539 nm (44000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (FAB)**: calc. for C₂₃H₁₃N₃S₃: 427.0272, found: 427.0273. **Anal.** calc. for C₂₃H₁₃N₃S₃: C, 64.61; H, 3.06; N, 9.83; S, 22.50%; found: C, 63.78; H, 3.01; N, 9.78; S, 22.54%.

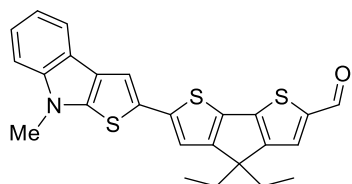
6-Bromo-4,4-diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-2-carbaldehyde (28)



N-Bromosuccinimide (709 mg, 3.62 mmol) was added to a solution of compound **13** (950 mg, 3.62 mmol) in DMF (60 mL). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: Petroleum ether/AcOEt 9:1) yielding **28** (1.22 g, 99%) as a yellow-green oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.83 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 1.90 (m, 4H), 0.60 (t, ³J=7.4, 6H). In accordance with literature.²²⁴

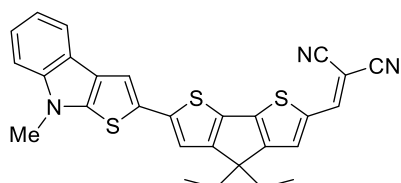
4,4-Diethyl-6-(8-methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-2-carbaldehyde (**29**)



Compound **25** (200 mg, 0.64 mmol), **28** (283 mg, 0.83 mmol), NaHCO_3 (161 mg, 1.92 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (37 mg, 0.03 mmol) were suspended in DMF (5 mL) and H_2O (5 mL) in a 25 mL long neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM[®]-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 100 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. CH_2Cl_2 was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 with 0.5% Et_3N). To further improve the purity of the desired product, 25 mL of distilled pentane were added to a solution of **29** dissolved in a minimum amount of neutralized CH_2Cl_2 freshly filtered through a plug of basic aluminium oxide. Once cooled to 0°C, the resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane affording **29** (260 mg, 0.58 mmol, 91%) as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (s, 1H), 7.80 (d, $^3J=7.5$, 1H), 7.55 (d, $^3J=3.9$, 2H), 7.40 – 7.27 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.02 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.97 (m, 4H), 0.68 (t, $^3J=7.4$, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 182.4, 162.8, 156.8, 148.5, 144.3, 144.2, 143.0, 142.3, 133.4, 130.0, 128.8, 123.6, 122.6, 122.1, 120.1, 119.6, 116.7, 115.6, 109.4, 55.3, 32.6, 30.3 (2C), 9.3 (2C). m.p.: 247 - 248°C. IR (neat): $\nu = 1641 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$. HRMS (EI): calc. for $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NOS}_3$: 447.0785, found: 447.0788.

{[4,4-Diethyl-6-(8-methyl-8H-thieno[2,3-b]indol-2-yl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl]methylidene}propanedinitrile (TI-7)

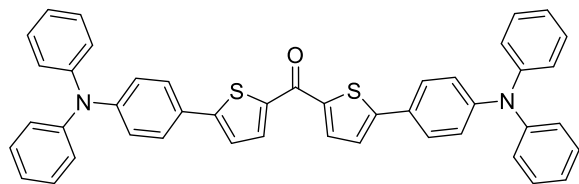


Five drops of triethylamine were added to a mixture of compound **29** (150 mg, 0.34 mmol) and malononitrile (44 mg, 0.67 mmol) in CHCl_3 (8 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. 25 mL of distilled pentane were added. Once cooled to 0°C, the resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane yielding **TI-7** (160 mg, 0.32 mmol, 96%) as a dark green solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (d, $^3J=7.7$, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.53 (br s, 1H), 7.40 (d, $^3J=8.1$, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.04 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 1.99 (m, 4H), 0.68 (t, $^3J=7.4$, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 164.9, 152.3, 149.9, 149.8, 147.2, 144.6, 142.3, 135.2, 132.8, 130.9, 128.2, 123.7, 122.8, 121.9, 120.2, 119.6, 116.3, 116.3, 115.6, 115.0, 109.4, 76.5, 55.3, 32.6, 30.3 (2C), 9.2 (2C). m.p.: 305°C (onset DSC). IR (neat): $\nu = 2207 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 570 nm (67000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). HRMS (FAB): calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_3$: 495.0898, found: 495.0887.

Anal. calc. for C₂₈H₂₁N₃S₃: C, 67.85; H, 4.27; N, 8.48; S, 19.40%; found: C, 66.93; H, 4.21; N, 8.46; S, 19.36%.

bis{5-[4-(diphenylamino)phenyl]thiophen-2-yl}methanone (31)

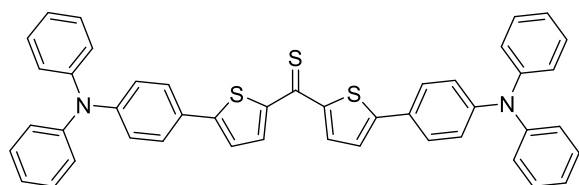


n-BuLi (1.6 M in hexanes, 0.76 mL, 1.22 mmol) was added dropwise to *N,N*-diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (200 mg, .61 mmol) in 5 mL of anhydrous THF cooled to -78°C. The mixture was stirred for 1 h and

dimethylcarbamoyl chloride (66 mg, 0.56 mL, 0.61 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred for 14h. Water and CH₂Cl₂ were added. The organic phase was separated, washed with brine, dried with MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/ Petroleum ether 3:1) yielding **31** (176 mg, 85%) as an orange powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.87 (d, ³J=4.0, 2H), 7.58 – 7.51 (m, 4H), 7.33 – 7.26 (m, 10H), 7.17 – 7.05 (m, 16H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 178.0, 152.6 (2C), 148.9 (2C), 147.2 (4C), 140.8 (2C), 134.2 (2C), 129.6 (8C), 127.2 (4C), 126.8 (2C), 125.2 (8C), 123.8 (4C), 122.9 (2C), 122.8 (4C). **m.p.:** 93-94°C. **IR (neat):** ν = 1587 cm⁻¹ (C=O). **HRMS (FAB):** calc. for C₄₅H₃₂N₂O₂S₂: 680.1956, found: 680.1952.

bis{5-[4-(diphenylamino)phenyl]thiophen-2-yl}methanethione (32)

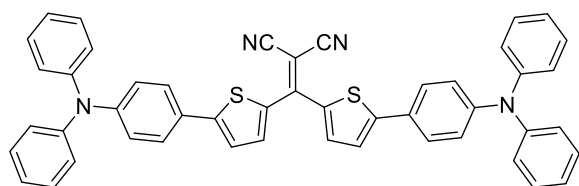


To a stirred solution of **31** (100 mg, 0.147 mmol) in toluene (6 mL) was added Lawesson's reagent (35 mg, 0.088 mmol) and the reaction mixture was refluxed for 3 h. The reaction mixture was then allowed to cool to room temperature and

concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/ Petroleum ether 4:1) yielding **32** (95 mg, 93%) as a purple powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.64 (d, ³J=4.1, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 4H), 7.34 – 7.25 (m, 10H), 7.17 – 7.02 (m, 16H). **m.p.:** 90-91°C. **HRMS (FAB):** calc. for C₄₅H₃₂N₂S₃: 696.1728, found: 696.1729. **¹³C NMR** were not recorded due to a quick decomposition of the product in solution.

(bis{5-[4-(diphenylamino)phenyl]thiophen-2-yl}methylidene)propanedinitrile (DAD-1)



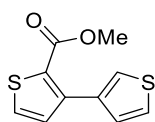
Tetracyanoethylene oxide (41 mg, 0.287 mmol) was dissolved in acetonitrile (15 mL). This mixture was added dropwise to a solution of **32** (200 mg, 0.287 mmol) in toluene (40 mL) under stirring. The reaction mixture was then stirred at

room temperature for 40 min. Then a second amount of tetracyanoethylene oxide (37 mg, 0.258

mmol) dissolved in acetonitrile (15 mL) was added and the reaction mixture was further stirred at room temperature for 5 h and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/ Petroleum ether 4:1) yielding **DAD-1** (187 mg, 89%) as a purple powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.76 (d, ³J=4.1, 2H), 7.53 – 7.45 (m, 4H), 7.34 – 7.25 (m, 10H), 7.17 – 7.02 (m, 16H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ: 155.5, 154.5 (2C), 149.4 (2C), 147.0 (4C), 137.3 (2C), 134.7 (2C), 129.6 (8C), 127.3 (4C), 125.8 (2C), 125.4 (8C), 124.1 (4C), 123.4 (2C), 122.4 (4C), 115.7 (2C), 72.42 (s). **m.p.**: 186°C (onset DSC). **IR (neat)**: ν = 2209 cm⁻¹ (C≡N). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 302, 351, 514 nm (27000, 33000, 38000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). **HRMS (FAB)**: calc. for C₄₈H₃₂N₄S₂: 728.2068, found: 728.2072. **Anal.** calc. for C₄₈H₃₂N₄S₂: C, 79.09; H, 4.42; N, 7.69; S, 8.80%; found: C, 79.19; H, 4.57; N, 7.51; S, 8.55%.

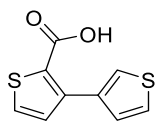
Methyl 3,3'-bithiophene-2-carboxylate (**33**)



A mixture of 3-(tributylstannyl)thiophene (11.50 g, 30.8 mmol), methyl 3-bromothiophene-2-carboxylate (5.68 g, 25.7 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (593 mg, 0.51 mmol) in 100 mL of degassed toluene was stirred at 110°C for 14 h. After cooling, the mixture was concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:1) yielding **33** (5.71 g, 25.5 mmol, 99%) as a white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (dd, ⁴J=2.7, ⁴J=1.6, 1H), 7.49 (d, ³J=5.1, 1H), 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.17 (d, ³J=5.1, 1H), 3.83 (s, 3H). In accordance with literature.²²⁵

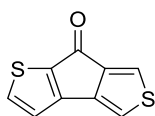
3,3'-Bithiophene-2-carboxylic acid (**34**)



In a 500 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, a 4 M solution of NaOH (25 mL) was added to a solution of methyl 3,3'-bithiophene-2-carboxylate (5.71 g, 25.5 mmol) in EtOH (60 mL). The mixture was warmed and stirred at 90°C for 2 h. The mixture was cooled to 0°C before dropwise addition of concentrated HCl (12 mol.L⁻¹, 9 mL). At room temperature, the mixture was diluted with Et₂O (250 mL), washed with water and dried to afford the pure compound as a white solid (4.99 g, 23.7 mmol, 93%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (dd, ⁴J=2.6, ⁴J=1.7, 1H), 7.58 (d, ³J=5.1, 1H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 7.19 (d, ³J=5.1, 1H). In accordance with literature.²²⁶

7H-Cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-one (**35**)



A mixture of 3,3'-bithiophene-2-carboxylic acid (180 mg, 0.86 mmol) and trifluoromethanesulfonic acid (2 mL, 22.6 mmol) was stirred 1h30 at 60°C. Once

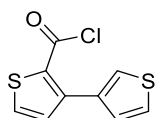
²²⁵ B. Bhayana, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org Lett*, **2009**, *11*, 3954-3957.

²²⁶ G. Rawson, H. Wynberg, *Recl Trav Chim Pay-B*, **1971**, *90*, 46-55.

cooled to room temperature, CH_2Cl_2 and water were added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: CH_2Cl_2 /petroleum ether 1:2) gave a red solid (164 mg, 0.86 mmol, quantitative).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.68 (d, $^3J=4.8$, 1H), 7.57 (d, $^4J=1.9$, 1H), 7.06 (d, $^3J=4.8$, 1H), 6.84 (d, $^4J=1.9$, 1H). In accordance with literature.²¹⁸

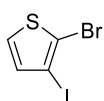
3,3'-Bithiophene-2-carbonyl chloride (36)



A mixture of 3,3'-bithiophene-2-carboxylic acid (1.00 g, 4.76 mmol) and thionyl chloride (20 mL, 274 mmol) was stirred 16h at 45°C under argon atmosphere. After evaporation of the excess of thionyl chloride under vacuum, the crude was engaged in the next step without further purification.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.73 (d, $^3J=5.1$, 1H), 7.64 (dd, $^4J=3.0$, $4J=1.3$, 1H), 7.36 (dd, $^3J=5.0$, $^4J=3.0$, 1H), 7.30 (dd, $^3J=5.0$, $4J=1.3$, 1H), 7.26 (d, $^3J=5.1$, 1H).

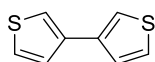
2-Bromo-3-iodothiophene (37)



N-Bromosuccinimide (3.39 g, 19.0 mmol) was added to a solution of 3-iodothiophene (4.00 g, 19.0 mmol) in acetic acid (30 mL). The mixture was stirred at 40°C for 2 h. Et_2O and water were added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo yielding **37** (4.68 g, 85%) as a yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (d, $^3J=5.7$, 1H), 6.96 (d, $^3J=5.7$, 1H). In accordance with literature.²²⁷

3,3'-Bithiophene (38)

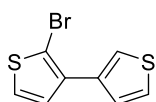


3-bromothiophene (978 mg, 6.0 mmol), 3-thienylboronic acid (844 mg, 6.6 mmol), NaHCO_3 (1.51 g, 18.0 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (347 mg, 0.30 mmol) were suspended in DMF (10 mL) and H_2O (10 mL) in a 50 mL long neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 50 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. Diethyl ether was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) yielding **38** (995 mg, 5.98 mmol, 99%) as a colourless oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.39 (dd, $^4J=2.7$, $^4J=1.6$, 1H), 7.37 – 7.35 (m, 2H). In accordance with literature.^{215a}

²²⁷ G. Nagarjuna, S. Yurt, K. G. Jadhav, D. Venkataraman, *Macromolecules*, **2010**, 43, 8045-8050.

2-Bromo-3,3'-bithiophene (39)



Method A:

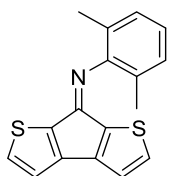
To a dried schlenk flask, 2-bromo-3-iodothiophene **34** (4.68 g, 16.2 mmol), 3-thienylboronic acid (2.28 g, 17.8 mmol), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (742 mg, 0.81 mmol), triphenylphosphine (423 mg, 1.62 mmol), cesium fluoride (4.92 g, 32.4 mmol) and diethylene glycol dimethyl ether (60 mL) were added under a gentle stream of argon. The mixture was degassed by three freeze-pump-thaw cycles and stirred at 90°C for 16 h under argon atmosphere. After cooling, water and Et₂O was added. The organic phase was separated and washed with brine, dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was subjected to column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) to afford the desired product (2.33 g, 9.50 mmol, 59%) as a colourless oil.

Method B:

N-Bromosuccinimide (171 mg, 0.96 mmol) was added to a solution of 3,3'-bithiophene (160 mg, 3.62 mmol) in acetic acid (5 mL). The mixture was stirred at 40°C for 2 h. Et₂O and water were added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: Petroleum ether/AcOEt 9:1) yielding **39** (160 mg, 99%) as a colourless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.63 (dd, ⁴J=2.9, ⁴J=1.4, 1H), 7.43 (dd, ³J=5.0, ⁴J=1.4, 1H), 7.38 (dd, ³J=5.0, ⁴J=2.9, 1H), 7.28 (d, ³J=5.7, 1H), 7.09 (d, ³J=5.7, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 136.1, 135.4, 128.8, 127.7, 126.0, 125.5, 123.1, 108.3.

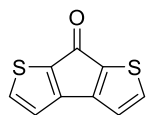
N-(7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-ylidene)-2,6-dimethylaniline (40)



To a dried schlenk flask, 2-bromo-3,3'-bithiophene (2.27g, 9.26 mmol), 2,6-dimethylphenyl isocyanide (1.82 g, 13.9 mmol), Pd(OAc)₂ (104 mg, 0.46 mmol), PPh₃ (243 mg, 0.93 mmol), cesium pivalate (3.25 g, 13.9 mmol), and DMF (80 mL) were added under a gentle stream of argon. The mixture was degassed by three freeze-pump-thaw cycles and stirred at 100°C for 36 h under argon atmosphere. After evaporation of the DMF under vacuum, the residue was subjected to column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether/AcOEt 9:1 with 5% Et₃N) to afford the desired product (2.64 g, 8.94 mmol, 97%) as an orange solid.

¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ: 7.74 (d, ³J=4.8, 1H), 7.52 (d, ³J=4.8, 1H), 7.18 (d, ³J=4.8, 1H), 7.15 (m, 2H), 7.06 (d, ³J=4.8, 1H), 7.08 – 7.02 (m, 1H), 2.01 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, acetone-d₆) δ: 157.3, 150.0, 149.6, 149.5, 139.2, 136.3, 134.4, 131.3, 129.7(2C), 126.5(2C), 125.4, 120.7, 119.9, 18.0 (2C). m.p.: 146-157°C.

7H-Cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-one (**41**)



Method A:

The crude acyl chloride **36** was dissolved in anhydrous CS₂ (60 mL). This solution was added dropwise over a period of 15 min through a dropping funnel to a 500 mL three-necked round bottom flask containing a suspension of AlCl₃ (952 mg, 7.14 mmol) in CS₂ (60 mL) under stirring. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 24 h. This solution was poured into a mixture of ice (250 mL) and concentrated HCl (5 mL). After separation, the organic phase was concentrated and then diluted with CH₂Cl₂ (100 mL). The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂. All organic phases were gathered and washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated to dryness. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:2) gave a red solid (110 mg, 0.57 mmol, 12%).

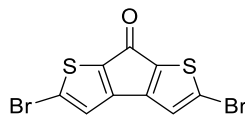
Method B:

A mixture of MeOH (50 mL), water (100 mL) and H₂SO₄ (20 mL) was slowly added to a stirred solution compound **40** in MeOH (50 mL). The reaction mixture was then stirred at 85°C for 8 h. Once cooled down to room temperature, 200 mL of Et₂O were added and the aqueous phase was extracted (twice). All organic phases were gathered, washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated to dryness. A purification by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/petroleum ether 1:2) afforded **41** as red needles (1.17 g, 6.09 mmol, 99%).

Note: 2,6-dimethylaniline can be retrieved by extracting neutralized aqueous phase (to pH 7 using a NaOH 6M solution) with dichloromethane (0.69g, 5.69 mmol, 92%).

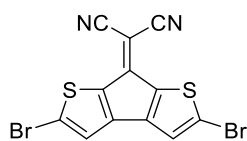
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.56 (d, ³J=4.6, 2H), 6.88 (d, ³J=4.6, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 178.8, 152.1 (2C), 137.0 (2C), 136.8 (2C), 119.9 (2C). **m.p.**: 116 – 117°C. **IR (neat)**: ν = 1690 cm⁻¹ (C=O). **UV-Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} = 329, 339 nm. **HRMS (EI)**: calc. for C₉H₄OS₂: 191.9704, found: 191.9699. In accordance with literature.²¹⁹

2,5-Dibromo-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-one (**42**)



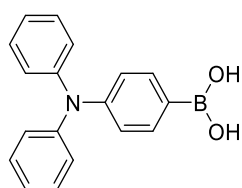
N-Bromosuccinimide (641 mg, 3.60 mmol) was added to a solution of **41** (277 mg, 1.44 mmol) in DMF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. CH₂Cl₂ and water were added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: toluene) yielding **42** (460 mg, 91%) as dark red needles.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 6.91 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 176.8, 150.5 (2C), 135.5 (2C), 125.6 (2C), 123.2 (2C). **m.p.**: 209–210°C. **IR (neat)**: ν = 1683 cm⁻¹ (C=O). **HRMS (EI)**: calc. for C₉H₂Br₂OS₂: 347.7914, found: 347.7919. In accordance with literature.²¹⁹

(2,5-Dibromo-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-ylidene)propanedinitrile (43)


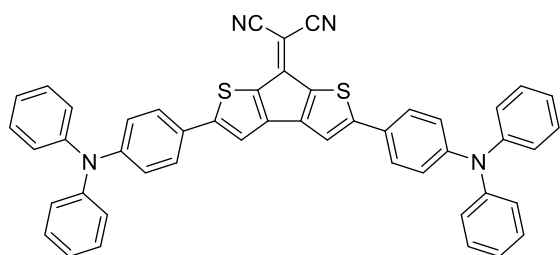
Malononitrile (68 mg, 1.03 mmol) was added to a solution of **42** (120 mg, 0.34 mmol) and sodium acetate (42 mg, 0.51 mmol) in EtOH (20 mL). The reaction mixture was refluxed for 14 h and cooled with an ice bath. The precipitate was recovered by filtration and was washed with Et₂O to give compound **43** as a brown powder (123 mg, 0.31 mmol, 91%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.01 (s, 2H). m.p.: 325 °C (onset DSC). IR (neat): ν = 2221 cm⁻¹ (C≡N). HRMS (MALDI-TOF): calc. for C₁₂H₂Br₂N₂S₂: 395.8026, found: 395.8023. ¹³C NMR were not recorded due to solubility issues.

4-(Diphenylamino)phenylboronic acid (44)


A solution of 4-bromo-N,N-diphenylaniline (4.0 g, 12.3 mmol) in anhydrous THF (80 mL) was cooled to -78 °C. *n*-BuLi (2.5M in hexanes, 5.9 mL, 14.8 mmol) was slowly added dropwise. After complete addition, the reaction mixture was stirred for another 1 h. Then, triisopropyl borate (4.64 g, 5.7 mL, 24.7 mmol) was added at once. The mixture was allowed to warm to room temperature for 14 h. The reaction was finally quenched with HCl 2 mol.L⁻¹ and the mixture was poured into a large amount of water. After extraction with CH₂Cl₂, the organic layer was washed with brine dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. 100 mL of pentane were added to a solution of **44** dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂. The resulting precipitate was filtered off and washed thoroughly with pentane affording **44** (2.70 g, 9.34 mmol, 76%) as a white powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.02 (d, ³J=8.1, 2H), 7.36 – 7.24 (m, 4H), 7.22 – 7.03 (m, 8H). In accordance with literature.²²⁸

{2,5-Bis[4-(diphenylamino)phenyl]-7H-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dithiophen-7-ylidene}propanedinitrile (DAD-2)


Compound **43** (80 mg, 0.20 mmol), **44** (174 mg, 0.60 mmol), NaHCO₃ (51 mg, 0.60 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (23 mg, 0.02 mmol) were suspended in degassed DMF (300 mL) in a 500 mL round bottom Schlenk. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 14 h. The flask was then cooled to room temperature. CH₂Cl₂ was added and the organic phase was washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude was purified twice by column chromatography on silica gel (eluent: CHCl₃) affording **DAD-2** (60 mg, 0.58 mmol, 41%) as a black powder.

²²⁸ H.-Y. Wang, G. Chen, X.-P. Xu, S.-J. Ji, *Synthetic Met*, **2010**, *160*, 1065-1072.

m.p.: 354°C (onset DSC). **IR (neat):** $\nu = 2215\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 304, 356, 492, 554, 728 nm (28000, 44000, 13000, 12000, 10000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HRMS (MALDI-TOF):** calc. for $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_2$: 726.1912, found: 726.1902. ^1H and ^{13}C NMR were not recorded due to solubility issues.

III. Fabrication des cellules

A. Cellules bicouches (PHJ) préparées au laboratoire MOLTECH-Anjou

Les substrats de verre recouverts d'ITO de 24 x 25 x 1,1 mm proviennent de chez Praezisions Glas & Optik GmbH et possèdent une résistance de surface de $7 \Omega/\square$. Ces substrats préalablement recouverts de scotch à l'exception d'une zone rectangulaire sur l'un des bords sont gravés à l'aide d'un coton-tige imbibé d'une solution de HCl à 37% et de poudre de zinc. Après avoir retiré le scotch, ils sont nettoyés en les plongeant dans un bain d'eau distillée pour neutraliser la surface puis dans un bain de Deconex® 12 PA-x 2% en solution aqueuse (VWR international GmbH) placé aux ultrasons 15 min. Ils sont alors frottés avec une brosse à dent et du liquide-vaisselle puis rincés à l'eau distillée. Ils sont ensuite plongés successivement dans des bains d'eau distillée, d'acétone et d'isopropanol placés 15 min aux ultrasons. Après séchage à l'aide d'un flux d'azote directement après avoir été sortis du dernier bain, les substrats reçoivent un traitement UV-ozone de 15 min (UV/Ozone ProCleaner Plus, Bioforce Nanosciences) afin d'augmenter le caractère hydrophile de la surface en éliminant les contaminants organiques restant.

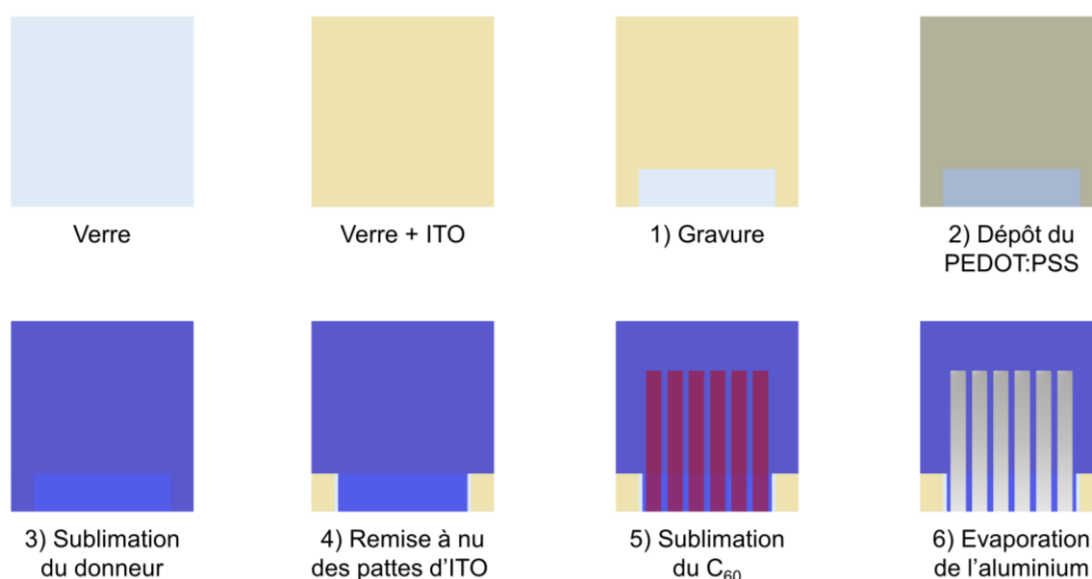


Figure 88 : Etapes de fabrication des cellules solaires au laboratoire MOLTECH-Anjou.

Immédiatement après, une suspension de PEDOT:PSS (Clevios P VP. Al 4083, HC-Starck) filtrée à travers une membrane en PTFE d'une porosité de $0,45 \mu\text{m}$ (Millex®) est déposée sur les substrats à la tournette (G3P-8 Spin Coater, Cookson Electronics SCS). Une vitesse de rotation de 5000 tour/min pendant une minute avec une rampe de 10 secondes permet d'obtenir une couche de 40 nm après un recuit à 140°C pendant 15 min.

Les films des matériaux donneurs de 10 à 20 nm sont déposés par évaporation/sublimation sous vide (10^{-7} mbar, Plassys Bestek ME300). Les couches de PEDOT:PSS et de donneur sont retirées au niveau des "pattes" de part et d'autre de la zone gravée à l'aide d'un scalpel de manière à laisser l'ITO apparent pour la prise de contact sur l'anode.

Finalement, 20 nm de fullerène C₆₀ (99+%, MER Corporation) et 150 nm d'aluminium (cathode) sont successivement évaporés sous vide sur le donneur à travers un masque définissant six cellules rectangulaires d'une surface de 27 mm² (13,5 x 2 mm) par substrat (Figure 89).

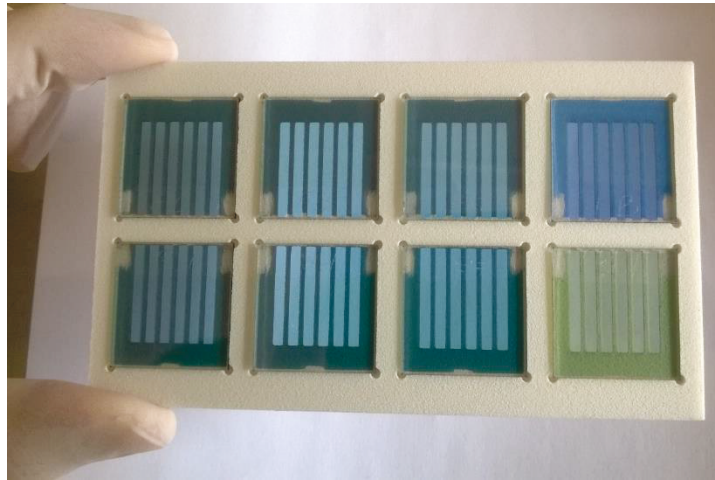


Figure 89 : Masque d'évaporation définissant six cellules par substrat.

Les cellules solaires sont caractérisées en boîte à gants (200B, MBraun) sous argon. Les courbes J(V) sont enregistrées en mesurant le courant produit par la cellule en fonction de la tension qui est appliquée entre ses bornes, dans le noir et sous illumination, à l'aide d'une unité Keithley 236 et d'une interface d'acquisition programmée sous LabViewW. La source lumineuse est un simulateur solaire AM1.5 Solar Constant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH) équipé d'une lampe halogène de 575 W. Sa puissance lumineuse incidente est mesurée par un puissance-mètre (13PEM001, Melles Griot). Les dispositifs sont illuminés du côté de l'électrode d'ITO et les contacts sont pris à l'aide d'une pince "maison" à huit pattes, les deux pattes extérieures pour le contact avec l'ITO et chacune des six pattes intérieures pour une cellule (Figure 90).

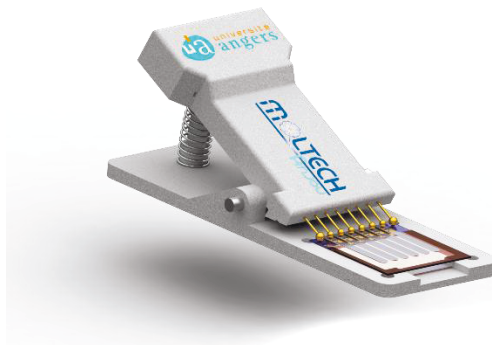


Figure 90 : Pince utilisée pour la prise des contacts avec l'ITO est l'aluminium.

B. Cellules HHJ préparées au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM)

Les substrats de verre recouvert d'ITO de 17 x 25 x 1,1 mm proviennent de chez Xin Yan Technology Ltd et possèdent une résistance de surface inférieure à 20 Ω/\square . Une partie de l'ITO est retirée à l'aide d'un coton-tige imbibé d'une solution de HCl à 37% et de poudre de zinc. Ils sont plongés dans plusieurs bains placés 15 min aux ultrasons et contenant successivement

de l'eau distillée avec 1% de détergent (TFD4), de l'eau distillée, de l'acétone et de l'isopropanol. Après séchage à l'aide d'un flux d'azote directement après avoir été sortis du dernier bain, les substrats subissent un traitement UV-ozone de 15 min.

Immédiatement après, ils sont transférés dans une boîte à gants sous azote où une suspension de PEDOT:PSS (Clevios P VP. AI 4083, HC-Starck) filtrée à travers une membrane en PTFE d'une porosité de 0,45 μm (Millex®) est déposée sur les substrats à la tournette. Après un traitement thermique de 30 min à 120°C, ils sont placés dans un évaporateur, toujours sous azote. Les différentes couches organiques sont évaporées à une pression de 4×10^{-7} mbar, les composés commerciaux provenant de chez Lumtec Technology ou Ossila Compagny. Finalement, 1,2 nm de fluorure de lithium (LiF) et 100 nm d'aluminium sont successivement évaporés à travers un masque définissant un disque d'une surface de 28 mm².

Les cellules solaires sont caractérisées en boîte à gants sous azote. Les courbes J(V) sont enregistrées en mesurant le courant produit par la cellule en fonction de la tension qui est appliquée entre ses bornes, dans le noir et sous illumination, à l'aide d'une unité Keithley 2635 piloté par ordinateur. La source lumineuse est un simulateur solaire AM1.5 Solar Constant 575 PV (ATLAS) équipé d'une lampe halogène. Sa puissance lumineuse incidente est mesurée par un puissance-mètre (13PEM001, Melles Griot).

IV. Spectroscopie de photocourant – EQE

Le système de spectroscopie pour les mesures d'EQE est constitué d'un monochromateur Acton Spectra Pro150, d'une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W-modèle TS-428-DC d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2,5 μm) alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10, d'une sortie par une fibre optique pour récupérer le faisceau monochromatique et enfin d'un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir de l'effet de la lumière parasite. Une lame séparatrice divise le faisceau en deux parties, la première dirigée vers une photodiode de référence (Hamamatsu S2281) et la seconde irradiant l'échantillon. Le faisceau d'excitation est modulé grâce à un modulateur de lumière (Perkin Elmer 197E) de fréquence 210 Hz et illumine les cellules du côté ITO. Le programme calcule et trace le spectre EQE correspondant en mesurant l'intensité lumineuse reçue par la diode de référence pour chaque longueur d'onde. Le programme tient compte de la réponse spectrale de la photodiode et des pertes dues à la lame séparatrice. Les mesures sont effectuées de 300 nm à 900 nm avec un pas de 5-10 nm. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant.

V. Evaluation de la mobilité des trous en régime SCLC

A. Principe

La méthode dite du courant limité par la charge d'espace (SCLC, *Space Charge Limited Current*) pour l'évaluation de la mobilité des trous dans un semi-conducteur organique est basée sur la relation entre la densité de courant et la tension, J(V), parcourant un dispositif unipolaire de type métal/semi-conducteur/métal placé dans le noir.^{27b}

Un courant limité par la charge d'espace se produit lorsque le contact métal/semi-conducteur est ohmique, c'est-à-dire lorsque la résistance du métal est négligeable devant celle du semi-conducteur. L'électrode se comporte alors comme une réserve infinie de charge et le courant n'est limité que par le volume du semi-conducteur. Il se forme au voisinage de l'interface une charge d'espace qui tend à s'opposer à l'écoulement du courant. Avec l'application d'un champ électrique suffisamment important, cette charge d'espace est déplacée vers l'électrode et il s'établit un courant de saturation, le régime SCLC est atteint (Figure 91).

La mobilité des charges peut être estimée à partir de la courbe grâce à l'équation suivante (loi de Mott-Gurney) :

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{L^3} \mu_h V^2$$

$$\mu_h = \frac{8}{9} \frac{L^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{J_{SCL}}{V^2} \approx 3,35 \times 10^{12} \cdot L^3 \frac{J_{SCL}}{V^2}$$

Avec J_{SCL} la densité de courant en régime SCLC en A/cm², V la tension appliquée en V, μ_h la mobilité des trous en cm².V⁻¹.s⁻¹, L l'épaisseur du semi-conducteur en cm, ε_0 la permittivité du vide en F.cm⁻¹ et $\varepsilon_r = 3$, valeur communément admise pour la permittivité relative d'un semi-conducteur organique.

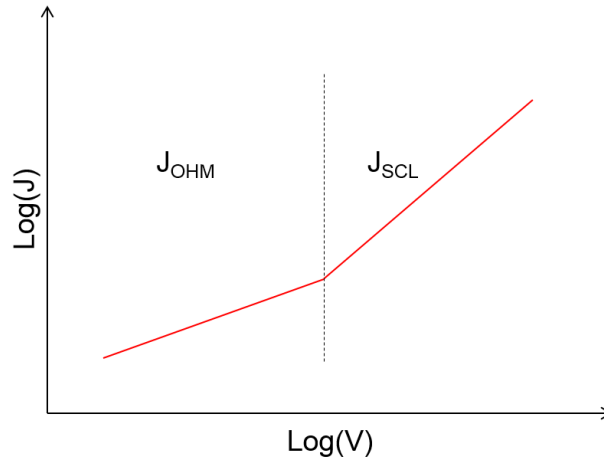


Figure 91 : Caractéristique $J(V)$ en échelle logarithmique d'un dispositif unipolaire utilisé pour évaluer la mobilité des trous par la méthode SCLC.

B. Mise en œuvre expérimentale

Des substrats, identiques à ceux utilisés pour la réalisation des cellules, préalablement recouverts de scotch à l'exception de deux bords sont gravés à l'aide d'un coton-tige imbibé d'une solution de HCl à 37% et de poudre de zinc. Après avoir retiré le scotch, ils subissent les mêmes phases de nettoyage et de dépôt de PEDOT:PSS que celles décrites précédemment. Les films des matériaux donneurs de 115 nm sont déposés par évaporation/sublimation sous vide (10^{-7} mbar, Plassys Bestek ME300). Les couches de PEDOT:PSS et de donneur sont retirées à la périphérie des substrats laissant apparaître deux bandes de verres et deux bandes d'ITO. Finalement, 100 nm d'or sont évaporés sous vide sur le donneur à travers un masque définissant huit disques de quatre

surfaces différentes ($0,0078 \text{ cm}^2$, $0,031 \text{ cm}^2$, $0,126 \text{ cm}^2$ et $0,2826 \text{ cm}^2$) sur un même substrat ainsi que deux bandes connectées à la surface d'ITO (Figure 92).

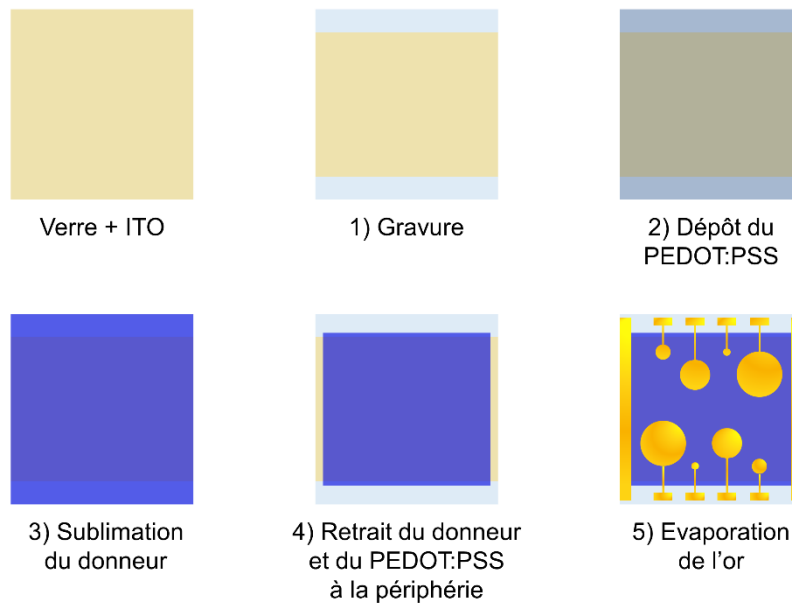
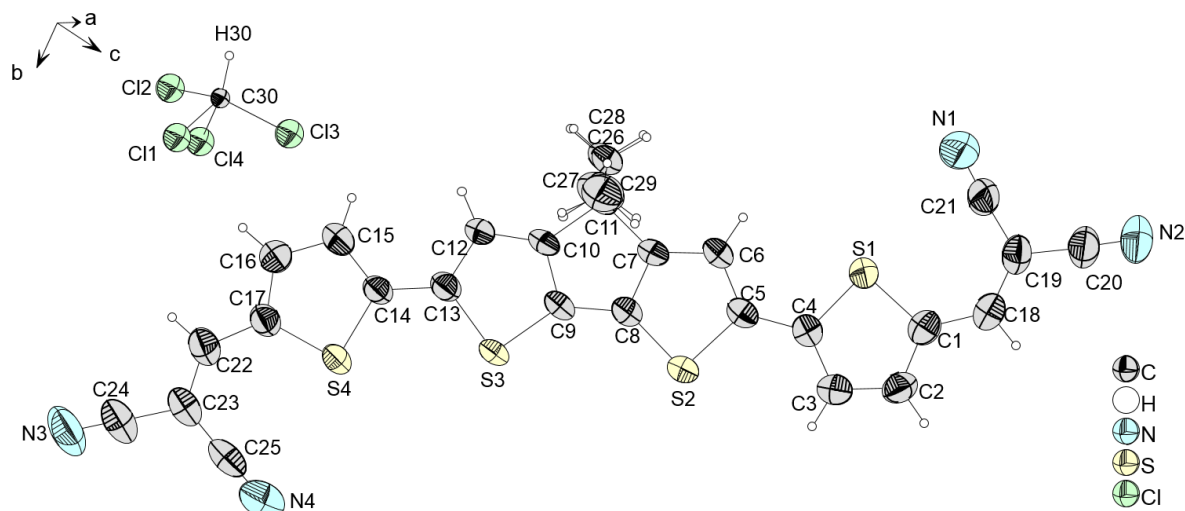


Figure 92 : Etapes de fabrication des dispositifs pour les mesures de mobilité des trous en régime SCLC.

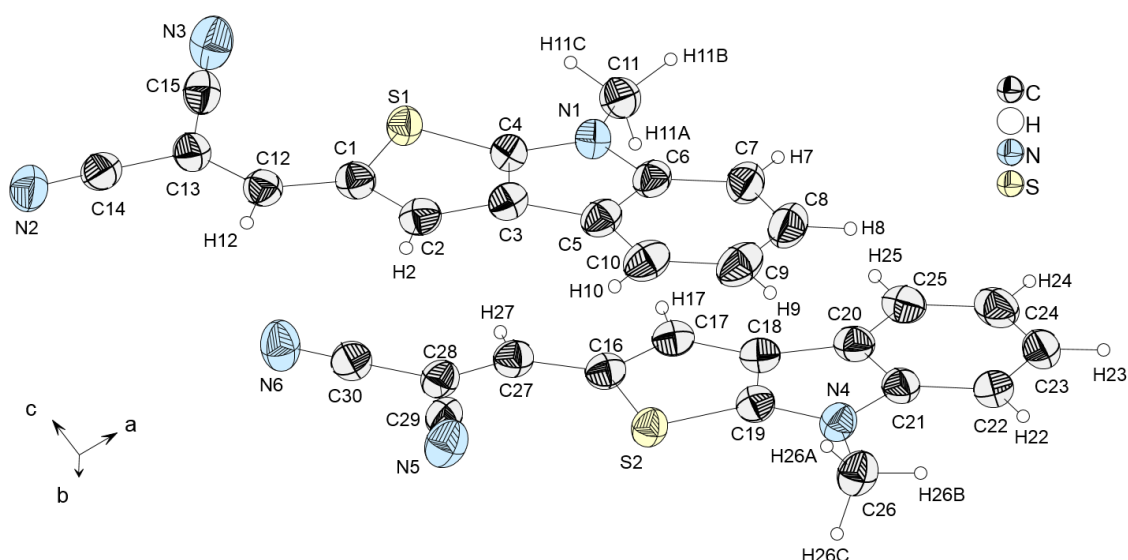
Ces dispositifs sont caractérisés en boîte à gants sous argon. Les courbes $J(V)$ sont enregistrées en mesurant le courant produit en fonction de la tension qui est appliquée entre les bornes à l'aide d'une unité Keithley 236 et d'une interface d'acquisition programmée sous LabView. Les contacts sont pris de nouveau à l'aide de la pince "maison" à huit pattes, les deux pattes extérieures pour le contact avec l'ITO *via* l'or.

Annexe cristallographique

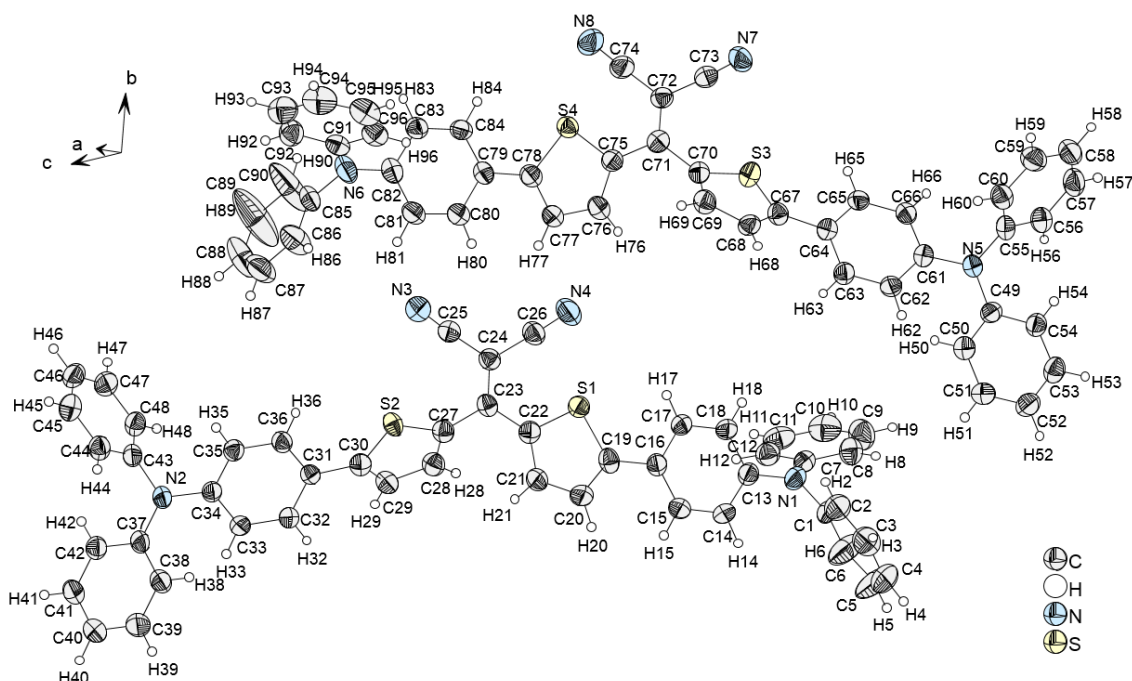
Composé 4T-3



Empirical formula	$C_{30}H_{19}Cl_3N_4S_4$	
Formula weight.....	670.08	
Temperature.....	293(2) K	
Wavelength.....	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, $P-1$	
Unit cell dimensions	$a = 7.7895(8)$ Å;	$\alpha = 84.474(9)^\circ$
	$b = 11.882(3)$ Å;	$\beta = 78.079(4)^\circ$
	$c = 17.8299(6)$ Å;	$\gamma = 80.66(2)^\circ$
Volume.....	1589.9(4) Å ³	
Z, Calculated density.....	2, 1.400 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.578 mm ⁻¹	
F(000).....	684	
Crystal size	0.40 x 0.11 x 0.05 mm	
θ range for data collection	3.21 to 27.56°	
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected / unique.....	37540 / 7241 [R(int) = 0.0995]	
Completeness to $\theta = 27.00^\circ$	99,0%	
Absorption correction.....	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.972 and 0.844	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data [$I > 2\sigma(I)$] / restraints / parameters	7241 / 1 / 378	
Goodness-of-fit on F^2	1.039	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1551	
R indices (all data).....	R1 = 0.1666, wR2 = 0.1961	
Largest diff. peak and hole	0.569 and -0.570 e.Å ⁻³	
Chlorine occupancy rate	$\tau_{Cl1} = 0.91$	
	$\tau_{Cl2} = 0.83$	
	$\tau_{Cl3} = 1$	
	$\tau_{Cl4} = 0.26$	

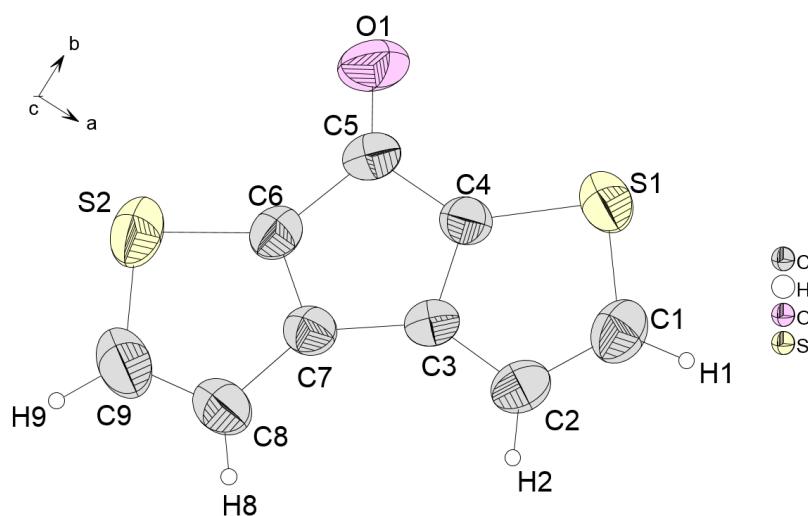
Composé **TI-3**

Empirical formula	C ₁₅ H ₉ N ₃ S
Formula weight	263.31
Temperature	150(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> -1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.1174(2) Å <i>b</i> = 11.1302(3) Å <i>c</i> = 12.8185(3) Å α = 102,653(2)° β = 96,246(2)° γ = 95,869(2)°
Volume	1250,97(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.398 g/cm ³
Absorption coefficient	2,188 mm ⁻¹
F(000)	544
Crystal size	0.21 x 0.08 x 0.05 mm
θ range for data collection	3.57 to 76,88°
Limiting indices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected / unique	15823 / 5157 [R(int) = 0.0246]
Completeness to $\theta = 70,00^\circ$	98,9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.801
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / restraints / parameters	5157 / 0 / 345
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1176
R indices (all data)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1251
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.376 e.Å ⁻³

Composé **DAD-1**

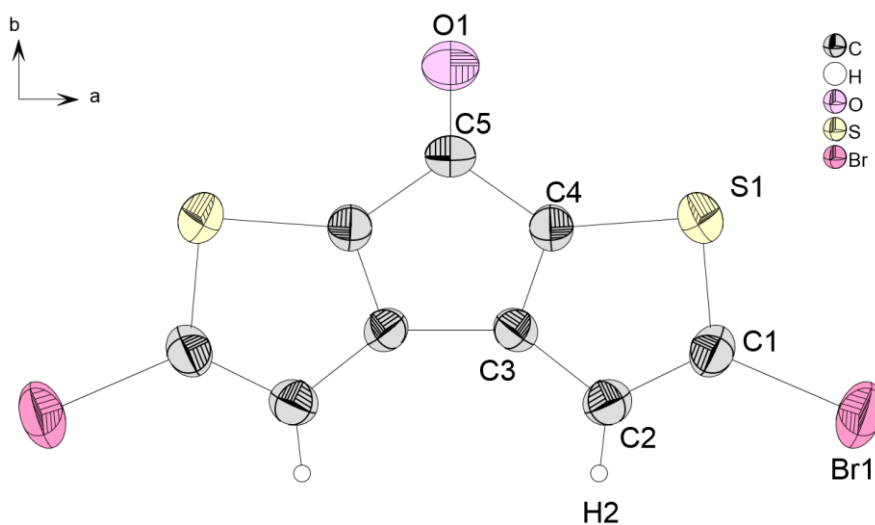
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₂ N ₄ S ₂
Formula weight.....	728.90
Temperature.....	200(1) K
Wavelength.....	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.1828(7) Å; α = 103.364(5)° b = 16.1599(9) Å; β = 96.495(5)° c = 23.498(1) Å; γ = 91.896(5)°
Volume.....	3730.8(4) Å ³
Z, Calculated density.....	4, 1.298 g/cm ³
Absorption coefficient	1,605 mm ⁻¹
F(000).....	1520
Crystal size	0.34 x 0.1 x 0.05 mm
θ range for data collection	2.82.01 to 80.05°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	28535 / 15032 [R(int) = 0.0682]
Completeness to θ = 71.00°.....	98,6%
Absorption correction.....	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.684
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data [$I > 2\sigma(I)$] / restraints / parameters	15032 / 0 / 973
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1624
R indices (all data).....	R1 = 0.0963, wR2 = 0.2098
Largest diff. peak and hole	0.586 and -0.497 e.Å ⁻³

Composé 41



Empirical formula	C ₉ H ₄ OS ₂
Formula weight.....	192.24
Temperature.....	293(2) K
Wavelength.....	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 13.406(3) Å
	b = 15.558(1) Å
	c = 3.9370(7) Å
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°
Volume.....	821.1(2) Å ³
Z, Calculated density.....	4, 1.555 g/cm ³
Absorption coefficient	0.586 mm ⁻¹
F(000).....	392
Crystal size	0.35 x 0.24 x 0.09 mm
θ range for data collection	4.01 to 27.71°
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 19, -5 ≤ l ≤ 4
Reflections collected / unique	9737 / 1860 [R(int) = 0.0320]
Completeness to θ = 27.71°.....	99.0%
Absorption correction.....	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.949 and 0.809
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data [I > 2σ(I)] / restraints / parameters	1860 / 1 / 109
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0685
R indices (all data).....	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0749
Absolute structure parameter.....	0.04(9)
Largest diff. peak and hole	0.186 and -0.223 e.Å ⁻³

Composé 42



Empirical formula	C ₉ H ₂ Br ₂ OS ₂
Formula weight.....	350.05
Temperature.....	293(2) K
Wavelength.....	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P m n 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 22.243(2) Å
	b = 5.8538(5) Å
	c = 3.9353(3) Å
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°
Volume.....	516.01(7) Å ³
Z, Calculated density.....	2, 2.253 g/cm ³
Absorption coefficient	8,217 mm ⁻¹
F(000).....	332
Crystal size	0.42 x 0.14 x 0.08 mm
θ range for data collection	3.48 to 28.98°
Limiting indices	-28 ≤ h ≤ 30, -7 ≤ k ≤ 7, -5 ≤ l ≤ 5
Reflections collected / unique	6059 / 1281 [R(int) = 0.0546]
Completeness to θ = 27.00°.....	99,1%
Absorption correction.....	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.518 and 0.262
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data [I > 2σ(I)] / restraints / parameters	1281 / 1 / 67
Goodness-of-fit on F ²	1.142
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0649
R indices (all data).....	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0699
Absolute structure parameter	0,018(17)
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.493 e.Å ⁻³

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] (a) <http://www.bp.com>, BP statistical review of world energy 2014. (b) <https://www.iea.org>, Key World Energy Statistics 2014.
- [2] <https://www.iea.org>, Solar Energy Perspectives 2011
- [3] <http://www.photovoltaique.info>
- [4] (a) A. E. Becquerel, *Compt Rend Acad Sci*, **1839**, 9, 145-149. (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.
- [5] A. Einstein, *Annalen der Physik*, **1905**, XVII, 132-148.
- [6] <https://www.iea.org>, Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy 2014
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J Appl Phys* **1954**, 25, 676-677.
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog Photovoltaic*, **2015**, 23, 1-9.
- [9] (a) B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740. (b) Y.-S. Yen, H.-H. Chou, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, J. T. Lin, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 8734-8747. (c) T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, T. A. Arun, S. V. Nair, A. Sreekumaran Nair, *Rsc Adv*, **2014**, 4, 17615-17638.
- [10] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berich Bunsen gesell*, **1968**, 72, 437-445.
- [11] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat Chem*, **2014**, 6, 242-247.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J Am Chem Soc*, **2009**, 131, 6050-6051.
- [13] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett*, **2013**, 13, 1764-1769.
- [14] (a) H. S. Jung, N.-G. Park, *Small*, **2015**, 11, 10-25. (b) K. Wang, C. Liu, P. Du, J. Zheng, X. Gong, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1245-1255.
- [15] N. Espinosa, L. Serrano-Luján, A. Urbina, F. C. Krebs, *Sol Energ Mat Sol C*, **2015**, 137, 303-310.
- [16] (a) M. Wright, A. Uddin, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, 107, 87-111. (b) R. Liu, *Materials*, **2014**, 7, 2747-2771.
- [17] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys Rev B* **1996**, 54, 17628-17637.
- [18] <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [19] D. Kearns, M. J. Calvin, *Chem Phys*, **1958**, 29, 950-951.
- [20] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe Jr, *J Appl Phys*, **1974**, 45, 1, 230-236.
- [21] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature*, **254**, 507-509.
- [22] (a) V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl Phys Lett*, **1976**, 29, 414-415. (b) V. Y. Merritt, *IBM J Res Develop*, **1978**, 22, 353-371
- [23] (a) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl Phys Lett*, **1978**, 32, 8, 495-497. (b) A. K. Ghosh, T. Feng, *J Appl Phys*, **1978**, 49, 12, 5982-5989.
- [24] (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 111, 93-103. (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 122, 9-17.
- [25] C. W. Tang, *Appl Phys Lett*, **1986**, 48, 183-185.
- [26] (a) V. I. Arkhipov, H. Bässler, *phys status solidi A*, **2004**, 201, 1152-1187. (b) O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1867-1888.
- [27] (a) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew Chem Int Edit*, **2008**, 47, 58-77. (b) A. Moliton, « Electronique et optoélectronique organiques », **2011**, Springer-Verlag France.
- [28] (a) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv Funct Mater*, **2001**, 11, 374-380. (b) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, 18, 789-794.
- [29] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv Energy Mater*, **2015**, 10.1002/aenm.201500123.
- [30] (a) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2009**, 1, 1264-1269. (b) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2010**, 94, 1309-1313.

- [31] L. Protin, S. Astier, *Techniques de l'ingénieur*, **1997**, D3360, 1-18.
- [32] W. Cao, J. Xue, *Energ Environ Sci*, **2014**, 7, 2123-2144.
- [33] A. Ojala, H. Burckstummer, J. Hwang, K. Graf, B. von Vacano, K. Meerholz, P. Erk, F. Wurthner, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4473-4482.
- [34] (a) P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J Appl Phys*, **2003**, 93, 3693-3723. (b) P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Accounts Chem Res*, **2009**, 42, 1740-1747.
- [35] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J Appl Phys*, **1992**, 72, 3781-3787.
- [36] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789-1791.
- [37] (a) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat Photon*, **2009**, 3, 297-302. (b) C. R. McNeill, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 5653-5667. (c) W. Chen, M. P. Nikiforov, S. B. Darling, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 8045-8074. (d) M. Dietrich, G. Delaître, J. P. Blinco, A. J. Inglis, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Adv Funct Mater*, **2012**, 22, 304-312.
- [38] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv Mater*, **2011**, 23, 3597-3602.
- [39] (a) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv Funct Mater*, **2003**, 13, 85-88. (b) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2005**, 15, 1617-1622. (c) F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv Funct Mater*, **2006**, 16, 667-674. (d) G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, *Adv Funct Mater*, **2007**, 17, 1636-1644. (e) Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv Funct Mater*, **2008**, 18, 1783-1789. (f) J. H. Lee, J. H. Park, J. S. Kim, D. Y. Lee, K. Cho, *Org Electron*, **2009**, 10, 416-420. (g) C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2010**, 22, E63-E66. (h) J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2011**, 23, 2284-2288. (i) E. Zhou, J. Cong, K. Hashimoto, K. Tajima, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 9756-9759.
- [40] (a) J. S. Moon, C. J. Takacs, S. Cho, R. C. Coffin, H. Kim, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett*, **2010**, 10, 4005-4008. (b) T. Salim, L. H. Wong, B. Brauer, R. Kukreja, Y. L. Foo, Z. Bao, Y. M. Lam, *J Mater Chem*, **2011**, 21, 242-250. (c) H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, M.-H. Jao, S. B. Darling, W.-F. Su, *Mater Today*, **2013**, 16, 326-336. (d) L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, F. A. Bokel, S. Engmann, K. W. Chou, A. Amassian, E. Schaible, A. Hexemer, *Adv Energy Mater*, **2014**, 1400975.
- [41] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, 425, 158-162.
- [42] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater*, **2005**, 4, 864-868.
- [43] Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem Rev*, **2014**, 114, 7006-7043.
- [44] (a) J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *J Appl Phys*, **2005**, 98, 124903. (b) J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv Mater*, **2005**, 17, 66-71. (c) Y. Zheng, J. Xue, *Polym Rev*, **2010**, 50, 420-453. (d) X. Xiao, J. D. Zimmerman, B. E. Lassiter, K. J. Bergemann, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2013**, 102, 073302.
- [45] (a) H. Hänsel, H. Zettl, G. Krausch, R. Kisselev, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Adv Mater*, **2003**, 15, 2056-2060. (b) H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *Energ Environ Sci*, **2012**, 5, 5994-6011.
- [46] M. Hirade, C. Adachi, *Appl Phys Lett*, **2011**, 99, 153302.
- [47] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl Phys Lett*, **2006**, 88, 073508.
- [48] (a) D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl Phys Lett*, **2009**, 95, 093304. (b) J. J. Jasieniak, J. Seifter, J. Jo, T. Mates, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2012**, 22, 2594-2605. (c) Murase, Y. Yang, *Adv Mater*, **2012**, 24, 2459-2462.
- [49] (a) S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo, *Org Electron*, **2009**, 10, 791-797. (b) H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, K. Kim, *Org Electron*, **2012**, 13, 959-968.

- [50] (a) M. D. Irwin, J. D. Servaites, D. B. Buchholz, B. J. Leever, J. Liu, J. D. Emery, M. Zhang, J.-H. Song, M. F. Durstock, A. J. Freeman, M. J. Bedzyk, M. C. Hersam, R. P. H. Chang, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem Mater*, **2011**, 23, 2218-2226. (b) K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry, D. C. Olson, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 813-820. (c) E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, N. R. Armstrong, D. Olson, A. Kahn, *Org Electron*, **2012**, 13, 744-749.
- [51] (a) G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl Phys Lett*, **1998**, 73, 1185-1187. (b) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl Phys Lett*, **2002**, 80, 1288-1290. (c) V. Gupta, A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, S. Chand, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Sci Rep*, **2013**, 3, 1965.
- [52] P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2000**, 76, 2650-2652.
- [53] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J Appl Phys*, **2006**, 100, 094506.
- [54] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, *Adv Mater*, **2011**, 23, 4636-4643.
- [55] (a) S. K. Hau, K. M. O'Malley, C. You-Jung, H.-L. Yip, H. Ma, A. K. Y. Jen, *IEEE J Sel Top Quant*, **2010**, 16, 1665-1675. (b) S. K. Hau, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *Polym Rev*, **2010**, 50, 474-510.
- [56] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen, *Sci Rep*, **2014**, 4.
- [57] (a) L. Dou, W.-H. Chang, J. Gao, C.-C. Chen, J. You, Y. Yang, *Adv Mater* **2013**, 25, 825-831. (b) F. Guo, N. Li, V. V. Radmilovic, V. R. Radmilovic, M. Turbiez, E. Spiecker, K. Forberich, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2015**, 8, 1690-1697.
- [58] (a) T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2009**, 2, 347-363. (b) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energ Environ Sci*, **2013**, 6, 2390-2413.
- [59] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat Commun*, **2013**, 4, 1446.
- [60] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solid*, Oxford University Press, London, **1956**.
- [61] J. Roncali, *Chem Rev*, **1997**, 97, 173-205.
- [62] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [63] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354-358.
- [64] (a) Y. He, Y. Li, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, 13, 1970-1983. (b) C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4161-4177.
- [65] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J Am Chem Soc*, **1992**, 114, 3978-3980.
- [66] (a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476. (b) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys Rev B*, **1993**, 48, 15425-15433. (c) G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl Phys Lett*, **1994**, 64, 3422-3424.
- [67] (a) E. von Hauff, V. Dyakonov, J. Parisi, *Sol Energ Mat Sol C*, **2005**, 87, 149-156. (b) P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, T. D. Anthopoulos, *Synthetic Met*, **2008**, 158, 468-472.
- [68] D. M. Guldi, *Chem Commun*, **2000**, 321-327.
- [69] H. Xin, X. Guo, G. Ren, M. D. Watson, S. A. Jenekhe, *Adv Energy Mater*, **2012**, 2, 575-582.
- [70] P. Hudhomme, J. Cousseau, *Fullerenes: Principles and Applications, Edition 2*, The Royal Society of Chemistry, **2012**, 416-461.
- [71] (a) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J Org Chem*, **1995**, 60, 532-538. (b) M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew Chem Int Edit*, **2003**, 42, 3371-3375. (c) C. Hadad, Z. Syrgiannis, A. Bonasera, M. Prato, *Eur J Org Chem*, **2015**, 2015, 1423-1427.

- [72] (a) F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno, *Beilstein J Org Chem*, **2008**, *4*, 33. (b) J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 475-482.
- [73] Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, A. K. Y. Jen, *Chem Mater*, **2009**, *21*, 2598-2600.
- [74] G. Zhao, Y. He, Z. Xu, J. Hou, M. Zhang, J. Min, H.-Y. Chen, M. Ye, Z. Hong, Y. Yang, Y. Li, *Adv Funct Mater*, **2010**, *20*, 1480-1487.
- [75] L. Zheng, Q. Zhou, X. Deng, M. Yuan, G. Yu, Y. Cao, *J Phys Chem B*, **2004**, *108*, 11921-11926.
- [76] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv Mater*, **2010**, *22*, 4355-4358.
- [77] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 16048-16050.
- [78] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J Am Chem Soc*, **1993**, *115*, 9798-9799.
- [79] K. Matsumoto, K. Hashimoto, M. Kamo, Y. Uetani, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Itoh, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 9226-9230.
- [80] S. A. Backer, K. Sivula, D. F. Kavulak, J. M. J. Fréchet, *Chem Mater*, **2007**, *19*, 2927-2929.
- [81] (a) V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *99*, 182-189. (b) S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *97*, 171-175.
- [82] (a) Y. Lin, X. Zhan, *Mater Horiz*, **2014**, *1*, 470-488. (b) A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 1201-1213.
- [83] (a) C. Li, H. Wonneberger, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 613-636.
- [84] K. Willa, R. Häusermann, T. Mathis, A. Facchetti, Z. Chen, B. Batlogg, *J Appl Phys*, **2013**, *113*, 133707.
- [85] (a) W. S. Shin, H.-H. Jeong, M.-K. Kim, S.-H. Jin, M.-R. Kim, J.-K. Lee, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *J Mater Chem*, **2006**, *16*, 384-390. (b) V. Kamm, G. Battagliarin, I. A. Howard, W. Pisula, A. Mavrinskiy, C. Li, K. Müllen, F. Laquai, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 297-302.
- [86] S. Rajaram, R. Shivanna, S. K. Kandappa, K. S. Narayan, *J Phys Chem Lett*, **2012**, *3*, 2405-2408.
- [87] Z. Lu, X. Zhang, C. Zhan, B. Jiang, X. Zhang, L. Chen, J. Yao, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, *15*, 11375-11385.
- [88] B. Jiang, X. Zhang, C. Zhan, Z. Lu, J. Huang, X. Ding, S. He, J. Yao, *Polym Chem*, **2013**, *4*, 4631-4638.
- [89] Q. Yan, Y. Zhou, Y.-Q. Zheng, J. Pei, D. Zhao, *Chem Sci*, **2013**, *4*, 4389-4394.
- [90] Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *J Am Chem Soc*, **2014**.
- [91] Y. Lin, Y. Wang, J. Wang, J. Hou, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 5137-5142.
- [92] Y. Liu, C. Mu, K. Jiang, J. Zhao, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, J. Y. L. Lai, H. Hu, T. Ma, R. Hu, D. Yu, X. Huang, B. Z. Tang, H. Yan, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1015-1020.
- [93] E. Ahmed, G. Ren, F. S. Kim, E. C. Hollenbeck, S. A. Jenekhe, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 4563-4577.
- [94] (a) S. Y. Qu, H. Tian, *Chem Commun*, **2012**, *48*, 3039-3051. (b) Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energ Environ Sci*, **2013**, *6*, 1684-1710.
- [95] (a) P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 3626-3636. (b) B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen, *Macromol Rapid Comm*, **2010**, *31*, 1554-1559.
- [96] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Adv Energy Mater*, **2013**, *3*, 724-728.
- [97] a) H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreert, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv Funct Mater*, **2009**, *19*, 3435-3439. b) B. Verreert, B. P. Rand, D. Cheyns, A. Hadipour, T. Aernouts, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 565-568. c) P. Sullivan, A. Duraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipman, T. S. Jones, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 352-355. d) N. Beaumont, S. W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K. E. Smith, T. S. Jones, *Adv Funct Mater*, **2012**, *22*, 561-566.
- [98] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans, *Appl Phys Lett*, **2012**, *101*, 143301.
- [99] ¹ K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. A. Empl, P. Heremans, *Nat. Commun.* **2014**, *5*.

- [100] P. E. Schwenn, K. Gui, A. M. Nardes, K. B. Krueger, K. H. Lee, K. Mutkins, H. Rubinstein-Dunlop, P. E. Shaw, N. Kopidakis, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 73-81.
- [101] C. H. Woo, T. W. Holcombe, D. A. Unruh, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, *Chem Mater*, **2010**, *22*, 1673-1679.
- [102] J. T. Bloking, X. Han, A. T. Higgs, J. P. Kastrop, L. Pandey, J. E. Norton, C. Risko, C. E. Chen, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, A. Sellinger, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 5484-5490.
- [103] Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem Sci*, **2011**, *2*, 363-368.
- [104] Z. Li, Y.-F. Lim, J. B. Kim, S. R. Parkin, Y.-L. Loo, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem Commun*, **2011**, *47*, 7617-7619.
- [105] T. Zhou, T. Jia, B. Kang, F. Li, M. Fahlman, Y. Wang, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 431-439.
- [106] A. M. Poe, A. M. Della Pelle, A. V. Subrahmanyam, W. White, G. Wantz, S. Thayumanavan, *Chem Commun*, **2014**, *50*, 2913-2915.
- [107] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *Tetrahedron Lett*, **2015**, *56*, 2324-2328.
- [108] G. Yu, A. J. Heeger, *J Appl Phys*, **1995**, *78*, 4510-4515.
- [109] (a) H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mat Sci Eng R*, **2001**, *32*, 1-40. (b) J. Roncali, *Macromol Rapid Comm*, **2007**, *28*, 1761-1775. (c) A. Facchetti, *Mater Today*, **2013**, *16*, 123-132.
- [110] (a) J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, G. D. Sharma, P. Balraju, M. S. Roy, *J Phys Chem C*, **2009**, *113*, 7904-7912. (b) M. R. Raj, S. Ramkumar, S. Anandan, *RSC Adv*, **2013**, *3*, 5108-5120.
- [111] (a) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv Mater*, **2011**, *23*, 268-284. (b) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J Org Chem*, **2011**, *76*, 2386-2407. (c) E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigments*, **2013**, *98*, 160-179.
- [112] (a) Z. Tang, B. Liu, A. Melianas, J. Bergqvist, W. Tress, Q. Bao, D. Qian, O. Inganäs, F. Zhang, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1900-1907. (b) S.-C. Chen, Q. Zheng, Q. Zhang, D. Cai, J. Wang, Z. Yin, C. Tang, *J Polym Chem Sci A1*, **2013**, *51*, 1999-2005.
- [113] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6005-6013.
- [114] C. R. McNeill, J. J. M. Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebile, M. G. Ramsey, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv Funct Mater*, **2008**, *18*, 2309-2321.
- [115] R. Stalder, J. Mei, J. Subbiah, C. Grand, L. A. Estrada, F. So, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6303-6310.
- [116] M.-F. Falzon, A. P. Zoombelt, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, *13*, 8931-8939.
- [117] Y.-J. Hwang, B. A. E. Courtright, A. S. Ferreira, S. H. Tolbert, S. A. Jenekhe, *Adv Mater* **2015**, 10.1002/adma.201501604.
- [118] (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, *8*, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, *3*, 129-138.
- [119] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv Mater*, **2010**, *22*, 3839-3856.
- [120] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 572-576.
- [121] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741-1744.
- [122] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chem Phys Lett*, **2005**, *411*, 138-143.
- [123] (a) Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nat Photon*, **2012**, *6*, 591-595. (b) L. Lu, L. Yu, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 4413-4430. (c) J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, J.-X. Tang, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1035-1041.

- [124] (a) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2009**, *21*, 1323-1338. (b) T. Umeyama, H. Imahori, *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 11545-11560.
- [125] (a) S. Beaupre, M. Leclerc, *J Mater Chem A*, **2013**, *1*, 11097-11105. (b) D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger, *Angew Chem Int Edit*, **2013**, *52*, 2874-2880.
- [126] J. W. Jung, F. Liu, T. P. Russell, W. H. Jo, *Adv Energy Mater*, **2015**, 10.1002/aenm.201500065.
- [127] C. Cabanetos, A. El Labban, J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, J. M. J. Fréchet, M. D. McGehee, P. M. Beaujuge, *J Am Chem Soc*, **2013**, *135*, 4656-4659.
- [128] L. Huo, T. Liu, X. Sun, Y. Cai, A. J. Heeger, Y. Sun, *Adv Mater*, **2015**, 10.1002/adma.201500647.
- [129] H. K. H. Lee, Z. Li, I. Constantinou, F. So, S. W. Tsang, S. K. So, *Adv Energy Mater*, **2014**, *4*, 1400768.
- [130] J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. de Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 567-575.
- [131] (a) J. Roncali, *Acc Chem Res*, **2009**, *42*, 1719-1730. (b) B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 470-482. (c) A. Mishra, P. Bauerle, *Angew Chem Int Edit*, **2012**, *51*, 2020-2067. (d) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 3821-3838. (e) V. Malyskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv*, **2014**, *5*, 354-397. (f) M.-E. Ragoussi, T. Torres, *Chem Comm*, **2015**, *51*, 3957-3972.
- [132] (a) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schuppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 2872-2875. (b) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Korner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiss, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bauerle, *Adv Funct Mater*, **2011**, *21*, 897-910. (c) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 675-680.
- [133] R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Korner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Uhrich, P. Bauerle, *J Am Chem Soc*, **2012**, *134*, 11064-11067.
- [134] Q. Zhang, B. Kan, F. Liu, G. Long, X. Wan, X. Chen, Y. Zuo, W. Ni, H. Zhang, M. Li, Z. Hu, F. Huang, Y. Cao, Z. Liang, M. Zhang, T. P. Russell, Y. Chen, *Nat Photon*, **2015**, *9*, 35-41.
- [135] N. F. Montcada, R. Domínguez, B. Pelado, P. d. I. Cruz, E. Palomares, F. Langa, *J Mater Chem A*, **2015**, *3*, 11340-11348.
- [136] J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Acc Chem Res*, **2014**, *47*, 257-270.
- [137] O. K. Kwon, J.-H. Park, D. W. Kim, S. K. Park, S. Y. Park, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1951-1956.
- [138] B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng, Y. Chen, *J Am Chem Soc*, **2014**, *136*, 15529-15532.
- [139] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl Phys Lett*, **2004**, *85*, 5427-5429.
- [140] A. K. Pandey, J. M. Nunzi, *Adv Mater*, **2007**, *19*, 3613-3617.
- [141] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 184-187.
- [142] B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv Funct Mater*, **2009**, *19*, 3063-3069.
- [143] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 888-893.
- [144] H. Burckstummer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsanger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew Chem Int Edit*, **2011**, *50*, 11628-11632.
- [145] (a) A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem Mater*, **2006**, *18*, 2584-2590. (b) S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 3459-3466. (c) E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche, J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 540-545.
- [146] (a) A. Leliege, C. H. Le Regent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem Comm*, **2012**, *48*, 8907-8909. (b) V. Jeux, D. Demeter, P. Leriche, J. Roncali, *RSC Adv*, **2013**, *3*, 5811-5814. (c) J. W. Choi, C.-H. Kim, J. Pison, A. Oyedele, D. Tondelier, A. Leliege, E. Kirchner, P. Blanchard, J. Roncali, B. Geffroy, *RSC Adv*, **2014**, *4*, 5236-5242. (d) A. Diac, D. Demeter, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2015**, *21*, 1598-1608.

- [147] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J Mater Chem C*, **2015**, *3*, 5145-5151.
- [148] Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, C.-W. Lu, F. Lin, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, P.-H. Wang, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, S. B. Darling, *J Am Chem Soc*, **2012**, *134*, 13616-13623.
- [149] (a) G. Marzano, C. V. Ciasca, F. Babudri, G. Bianchi, A. Pellegrino, R. Po, G. M. Farinola, *Eur J Org Chem*, **2014**, *2014*, 6583-6614. (b) R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, *48*, 453-461.
- [150] (a) D. W. Slocum, P. L. Gierer, *J Org Chem*, **1976**, *41*, 3668-3673. (b) P. T. Henderson, D. M. Collard, *Chem Mater*, **1995**, *7*, 1879-1889. (c) D. Lee, S. W. Stone, J. P. Ferraris, *Chem Comm*, **2011**, *47*, 10987-10989. (d) J. Y. Zhou, X. J. Wan, Y. S. Liu, G. K. Long, F. Wang, Z. Li, Y. Zuo, C. X. Li, Y. S. Chen, *Chem Mater*, **2011**, *23*, 4666-4668.
- [151] C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. Janssen, *Adv Funct Mater*, **2002**, *12*, 709-712.
- [152] (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 789-794. b) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 2884-2889.
- [153] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat Mater*, **2007**, *6*, 497-500.
- [154] Y. C. Chen, C. Y. Yu, Y. L. Fan, L. I. Hung, C. P. Chen, C. Ting, *Chem Commun*, **2010**, *46*, 6503-6505
- [155] C. C. Chen, W. H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 5670-5677.
- [156] Y. Lin, J. Wang, Z. G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv Mater*, **2015**, *27*, 1170-1174
- [157] (a) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 1305. (b) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 1765. (c) J. Roncali, C. Thobie-Gautier, *Adv Mater*, **1994**, *6*, 841.
- [158] (a) J. Roncali, C. Thobie-Gautier, E. Elandaloussi, P. Frère, *J Chem Soc Chem Commun*, **1994**, 2249. (b) H. Brisset, P. Blanchard, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *Chem Commun*, **1997**, 569; (c) P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J Org Chem*, **1997**, *62*, 2401. (d) P. Blanchard, H. Brisset, A. Riou, R. Hierle, J. Roncali, *J Org Chem*, **1998**, *63*, 8310-8319.
- [159] P. Blanchard, P. Verlhac, L. Michaux, P. Frere, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2006**, *12*, 1244-1255.
- [160] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J Org Chem*, **2002**, *67*, 205-218.
- [161] J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles*, **1991**, *32*, 991-1002.
- [162] P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J Org Chem*, **1997**, *62*, 2401-2408.
- [163] (a) F. Garnier, *Acc Chem Res*, **1999**, *32*, 209-215. (b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv Mater*, **2005**, *17*, 1581-1593. (c) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem Rev*, **2009**, *109*, 1141-1276. (d) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 17590-17600.
- [164] (a) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shiota, *Adv Mater*, **1995**, *7*, 647-648. (b) C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol Energ Mat Sol C*, **2000**, *63*, 69-82.
- [165] R. de Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J. M. Nunzi, J. Roncali, *Adv Mater*, **2003**, *15*, 1939-1943.
- [166] J. Sakai, T. Taima, K. Saito, *Org Electron*, **2008**, *9*, 582-590.
- [167] A. Yassar, C. Videlot, A. Jaafari, *Sol Energ Mat Sol C*, **2006**, *90*, 916-922.
- [168] (a) K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J Appl Phys*, **2008**, *104*, 74511. (b) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 675-680.
- [169] C. Koerner, C. Elschner, N. C. Miller, R. Fitzner, F. Selzer, E. Reinold, P. Bauerle, M. F. Toney, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, *Org Electron*, **2012**, *13*, 623-631.

- [170] <http://www.heliatek.com>
- [171] (a) Y. Liu, J. Zhou, X. Wan, Y. Chen, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 5209-5215. (b) Y. Liu, X. Wan, B. Yin, J. Zhou, G. Long, S. Yin, Y. Chen, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 2464-2468. (c) B. Yin, L. Yang, Y. Liu, Y. Chen, Q. Qi, F. Zhang, S. Yin, *Appl Phys Lett*, **2010**, *97*, 23303.
- [172] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem Mater*, **1998**, *10*, 3334-3339.
- [173] (a) A. Leliege, J. Grolleau, M. Allain, P. Blanchard, D. Demeter, T. Rousseau, J. Roncali, *Chem Eur J*, **2013**, *19*, 9948-9960. (b) A. Leliège, PhD thesis, Université d'Angers **2012**.
- [174] P. Coppo, M. L. Turner, *J Mater Chem* **2005**, *15*, 1123-1133.
- [175] (a) D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, *J Org Chem*, **1967**, *32*, 2441-2445. (b) M. A. Campo, R. C. Larock, *J Org Chem*, **2002**, *67*, 5616-5620. (c) M. Bancercz, L. A. Huck, W. J. Leigh, G. Mladenova, K. Najafian, X. Zeng, E. Lee-Ruff, *J Phys Org Chem*, **2010**, *23*, 1202-1213. (d) N. Marquise, P. J. Harford, F. Chevallier, T. Roisnel, A. E. H. Wheatley, P. C. Gros, F. Mongin, *Tetrahedron Lett*, **2013**, *54*, 3154-3157. (e) C.-Y. Chiu, H. Wang, F. G. Brunetti, F. Wudl, C. J. Hawker, *Angew Chem Int Edit*, **2014**, *53*, 3996-4000.
- [176] A. Kraak, A. K. Wiersema, P. Jordens, H. Wynberg, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 3381-3398.
- [177] J. Z. Brzeziński, J. R. Reynolds, *Synthesis*, **2002**, 1053-1056.
- [178] (a) P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *J Mater Chem*, **2002**, *12*, 2597-2599. (b) P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2705-2711. (c) G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1938-1942. (d) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, A. Berlin, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3889-3895. (e) G. Zotti, S. Zecchin, A. Berlin, G. Schiavon, G. Giro, *Chem Mater*, **2001**, *13*, 43-52. (f) G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, *Chem Mater*, **2008**, *20*, 397-412.
- [179] S. Van Mierloo, P. J. Adriaenssens, W. Maes, L. Lutsen, T. J. Cleij, E. Botek, B. Champagne, D. J. Vanderzande, *J Org Chem*, **2010**, *75*, 7202-7209.
- [180] U. Harm, R. Burgler, W. Furbeth, K. M. Mangold, K. Juttner, *Macromol Symp*, **2002**, *187*, 65-75.
- [181] Y. Wei, Y. Yang, J.-M. Yeh, *Chem Mater*, **1996**, *8*, 2659-2666.
- [182] A. Guerrero, S. Loser, G. Garcia-Belmonte, C. J. Bruns, J. Smith, H. Miyauchi, S. I. Stupp, J. Bisquert, T. J. Marks, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, *15*, 16456-16462.
- [183] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv Funct Mater*, **2001**, *11*, 374-380.
- [184] D. Demeter, V. Jeux, P. Leriche, P. Blanchard, Y. Olivier, J. Cornil, R. Po, J. Roncali, *Adv Funct Mater*, **2013**, *23*, 4854-4861.
- [185] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem Soc Rev*, **2012**, *41*, 4245-4272.
- [186] S. M. Menke, R. J. Holmes, *Energ Environ Sci*, **2014**, *7*, 499-512.
- [187] J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 147-160.
- [188] F. Baert, C. Cabanetos, A. Leliege, E. Kirchner, O. Segut, O. Aleveque, M. Allain, G. Seo, S. Jung, D. Tondelier, B. Geffroy, J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *J Mater Chem C*, **2015**, *3*, 390-398.
- [189] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, Five-Membered Heterocycles: Sections 5.1–5.6. in *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2004**; pp 52–121.
- [190] K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, *J Am Chem Soc*, **2004**, *126*, 5074-5075.
- [191] M. Jeffries-El, B. M. Kobilka, B. J. Hale, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 7253-7271.
- [192] (a) Y. Shirota, *J Mater Chem*, **2000**, *10*, 1-25. (b) Y. Shirota, *J Mater Chem*, **2005**, *15*, 75-93. (c) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem Rev*, **2007**, *107*, 953-1010.
- [193] (a) J.-Q. Jiang, C.-L. Sun, Z.-F. Shi, H.-L. Zhang, *RSC Adv*, **2014**, *4*, 32987-32996. (b) D. Yang, Q. Yang, L. Yang, Q. Luo, Y. Huang, Z. Lu, S. Zhao, *Chem Commun*, **2013**, *49*, 10465-10467.

- [194] a) H. Burckstummer, N. M. Kronenberg, M. Gsanger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Wurthner, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 240-243. b) N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Burckstummer, J. Hwang, D. Hertel, F. Wurthner, K. Meerholz, *Adv Mater*, **2010**, *22*, 4193-4197. c) F. Wurthner, K. Meerholz, *Chem Eur J*, **2010**, *16*, 9366-9373. d) S. Krause, M. Stolte, F. Wurthner, N. Koch, *J Phys Chem C*, **2013**, *117*, 19031-19037.
- [195] a) D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 1046-1050. b) V. Jeux, O. Segut, D. Demeter, O. Alévêque, P. Leriche, J. Roncali, *ChemPlusChem*, **2015**, *80*, 697-703. c) Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J Mater Chem C*, **2015**, *3*, 5145-5151. d) S. Mohamed, D. Demeter, J.-A. Laffitte, P. Blanchard, J. Roncali, *Sci Rep*, **2015**, *5*, 9031.
- [196] (a) P. Jakobsen, A. Kanstrup, P. Faarup, P. H. Olesen, US Patent 55367, 21, **1996**. (b) P. Jakobsen, A. Kanstrup, P. Faarup, P. H. Olesen, J. M. Lundbech, US Patent 5, 783, 575, **1998**. (c) P. H. Olesen, J. B. Hansen, M. Engelstoft, *J Heterocyclic Chem*, **1995**, *32*, 1641-1642. (d) V. G. Granik, I. P. Graevskaya, S. Y. Ryabova, *Pharm Chem J*, **1997**, *31*, 646-662.
- [197] (a) K. Kanbe, M. Okamura, S. Hattori, H. Naganawa, M. Hamada, Y. Okami, T. Takeuchi, *Biosci Biotechnol Biochem*, **1993**, *57*, 632-635. (b) K. Kanbe, H. Naganawa, K. T. Nakamura, Y. Okami, T. Takeuchi, *Biosci Biotechnol Biochem*, **1993**, *57*, 636-637. (c) M. S. C. Pedras, M. Suchy, *Bioorg Med Chem*, **2006**, *14*, 714-723.
- [198] Benzothiénoindole : (a) I. M. Griesheim, A.W. F. Kelkheim and C. P. Darmstadt, *et al.*, US 20130126792, **2013**. (b) M. Hotta, Y. Sawada and A. Kawada, *et al.*, EP2617724, **2013**; (c) Y. Sawada, M. Hotta and M. Matsumoto, EP2628743, **2013**. N-aryloxythieno[2,3-b]indole : (d) A. H. Parham, C. Pflumm, P. Stoessel, A. Buesing, D. Joosten, PCT Int Appl, WO 2011137951 A1 20111110, **2011**. (e) A. H. Parham, C. Pflumm, P. Stoessel, A. Buesing, D. Joosten, Ger Offen, DE 102010019306 A1 20111110, **2011**. N-arylthieno[2,3-b]indole : (f) H. C. Ahn, N. K. Kim, Y. K. Cho, H. J. Kwon, B. O. Kim, S. M. Kim, PCT Int Appl, WO 2011099718 A1 20110818, **2011**.
- [199] R. A. Irgashev, A. A. Karmatsky, S. A. Kozyukhin, V. K. Ivanov, A. Sadovnikov, V. V. Kozik, V. A. Grinberg, V. V. Emets, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, *Synthetic Met*, **2015**, *199*, 152-158.
- [200] Mentionnée en référence [18] dans : L. Ackermann, A. Althammer, *Angew Chem Int Edit*, **2007**, *46*, 1627-1629.
- [201] Tableau 2, entrée 17 de : P. Appukkuttan, E. Van der Eycken, W. Dehaen, *Synlett*, **2005**, 127-133.
- [202] (a) A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J Org Chem*, **2005**, *70*, 5014-5019. (b) S. Kato, T. Furuya, A. Kobayashi, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J Org Chem*, **2012**, *77*, 7595-7606.
- [203] (a) R. Sanz, J. Escribano, R. Aguado, M. R. Pedrosa, F. J. Arnáiz, *Synthesis*, **2004**, 1629-1632. (b) R. Sanz, J. Escribano, M. R. Pedrosa, R. Aguado, F. J. Arnáiz, *Adv Synth Catal*, **2007**, *349*, 713-718.
- [204] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J Am Chem Soc*, **1994**, *116*, 10703-10714.
- [205] Z. Ning, H. Tian, *Chem Comm*, **2009**, 5483-5495.
- [206] (a) C. He, Q. He, Y. He, Y. Li, F. Bai, C. Yang, Y. Ding, L. Wang, J. Ye, *Sol Energ Mat Sol C*, **2006**, *90*, 1815-1827. (b) C. He, Q. He, Y. Yi, G. Wu, F. Bai, Z. Shuai, Y. Li, *J Mater Chem*, **2008**, *18*, 4085-4090. (c) G. Zhao, G. Wu, C. He, F.-Q. Bai, H. Xi, H. X. Zhang, Y. Li, *J Phys Chem C*, **2009**, *113*, 2636-2642. (d) H. Shang, H. Fan, Q. Shi, S. Li, Y. Li, X. Zhan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2010**, *94*, 457-464. (e) D. Deng, Y. Yang, J. Zhang, C. He, M. Zhang, Z. G. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, *Org Electron*, **2011**, *12*, 614-622.
- [207] S. Zeng, L. Yin, C. Ji, X. Jiang, K. Li, Y. Li, Y. Wang, *Chem Commun*, **2012**, *48*, 10627-10629.
- [208] J. Zhang, G. Wu, C. He, D. Deng, Y. Li, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 3768-3774.
- [209] (a) Y. Lin, P. Cheng, Y. Liu, X. Zhao, D. Li, J. Tan, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *99*, 301-307. (b) Y. Lin, P. Cheng, Y. Liu, Q. Shi, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Org Electron*, **2012**, *13*, 673-680.
- [210] P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org Electron*, **2013**, *14*, 599-606
- [211] A. Leliege, P. Blanchard, T. Rousseau, J. Roncali, *Org Lett*, **2011**, *13*, 3098-3101.

Références bibliographiques

- [212] V. Jeux, O. Segut, D. Demeter, T. Rousseau, M. Allain, C. Dalinot, L. Sanguinet, P. Leriche, J. Roncali, *Dyes Pigments*, **2015**, *113*, 402-408.
- [213] L. C. Chi, H. F. Chen, W. Y. Hung, Y. H. Hsu, P. C. Feng, S. H. Chou, Y. H. Liu, K. T. Wong, *Sol Energ Mat Sol C*, **2013**, *109*, 33-39.
- [214] J. P. Ferraris, T. L. Lambert, Journal of the Chemical Society, *Chem Comm*, **1991**, 1268-1270.
- [215] a) Z. H. Wang, A. Putta, J. D. Mottishaw, Q. Wei, H. Wang, H. R. Sun, *J Phys Chem C*, **2013**, *117*, 16759-16768. b) J. Shi, W. Zhao, L. Xu, Y. Kan, C. Li, J. Song, H. Wang, *J Phys Chem C*, **2014**, *118*, 7844-7855.
- [216] P. Lucas, N. El Mehdi, H. A. Ho, D. Belanger, L. Breau, *Synthesis*, **2000**, 1253-1258.
- [217] (a) A. Rouessac, J. Vialle, *Bull Soc Chim*, 1968, 2054. b) P. Blanchard, G. Duguay, *Sulfur Letters*, **1992**, *14*, 227-232.
- [218] P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg, *J Chem Soc C*, **1970**, 273-277.
- [219] S. Wanwong, A. Poe, G. Balaji, S. Thayumanavan, *Org Biomol Chem*, **2014**, *12*, 2474-2478.
- [220] U. Tilstam, *Org Process Res Dev*, **2012**, *16*, 1273-1278.
- [221] (a) D. E. Vogel, K. M. Vogel, PCT Int Appl, 2003027050, **2003**. (b) D. E. Vogel, K. M. Vogel, U.S. Pat Appl Publ, 20030100779, **2003**.
- [222] M. Tobisu, S. Imoto, S. Ito, N. Chatani, *J Org Chem*, **2010**, *75*, 4835-4840.
- [223] S. Kotani, K. Shiina, K. Sonogashira, *J Organomet Chem*, **1992**, *429*, 403-413.
- [224] D. Zhou, N. Cai, H. Long, M. Zhang, Y. Wang, P. Wang, *J Phys Chem C*, **2011**, *115*, 3163-3171.
- [225] B. Bhayana, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org Lett*, **2009**, *11*, 3954-3957.
- [226] G. Rawson, H. Wynberg, *Recl Trav Chim Pay-B*, **1971**, *90*, 46-55.
- [227] G. Nagarjuna, S. Yurt, K. G. Jadhav, D. Venkataraman, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8045-8050.
- [228] H.-Y. Wang, G. Chen, X.-P. Xu, S.-J. Ji, *Synthetic Met*, **2010**, *160*, 1065-1072.

Thèse de Doctorat

François BAERT

Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux

Conjugated molecules for organic photovoltaics: Effect of the rigidification on material properties

Résumé

Le développement du photovoltaïque organique (OPV) passe à la fois par des progrès technologiques et par l'élaboration de nouveaux matériaux photoactifs. Au sein des dispositifs se trouvent en général deux types de semi-conducteurs organiques, l'un accepteur d'électrons, l'autre donneur.

Au cours de ce travail, différentes stratégies de rigidification par pontage covalent ont été appliquées à trois familles de donneurs moléculaires afin d'en étudier l'impact sur leurs propriétés électroniques.

Dans un premier temps, deux séries de dérivés pontés du quaterthiophène substitué en positions terminales par des groupements dicyanovinyles ont été synthétisées. La présence d'un pont méthylène au niveau du bithiophène central induit un décalage du spectre d'absorption vers les faibles énergies en élevant le niveau HOMO de la molécule. Leur potentiel comme matériaux donneurs a, par la suite, été évalué au sein de dispositifs solaires. Ainsi, selon la longueur des chaînes alkyles introduites sur le pont, des rendements de photoconversion de 2% à 3,4% sont atteints en cellules bicouches.

Puis, dans un second temps, l'utilisation de l'hétérocycle rigide thiéno[2,3-b]indole a permis de concevoir la plus petite molécule *push-pull* à atteindre 1% d'efficacité. Un rendement de 3,1% est obtenu lorsque le système conjugué est étendu d'une unité thiophène.

Enfin, un donneur moléculaire construit autour d'un dithiène-2-ylidicyanoéthylène ponté, fonctionnalisé en périphérie par des unités triphénylamine, conduit à des cellules moins performantes (0,3%) que son homologue non ponté (1,1%).

Mots clés

Systèmes conjugués, Thiophène, Rigidification, Pontage covalent, Semi-conducteur organique, Photovoltaïque organique, Cellules solaires

Abstract

The development of the so-called organic photovoltaics (OPVs) still requires technological as well as chemical advances through the elaboration of new photoactive materials. Active layer of devices is typically composed of two organic semiconductors, one electron-acceptor and one electron-donor respectively.

During this work, rigidification by covalent bridging was applied to three different kinds of molecular donors to assess its impact on the materials electronic properties.

First, two series of covalently bridged dicyanovinyl (DCV) end-capped quaterthiophene derivatives have been synthesized. A methylene bridge on the central bithiophene unit leads to a significant bathochromic shift of the absorption spectrum associated with a raising of the HOMO level. Their potential as donor material has been evaluated in solar cells. Power conversion efficiencies ranging from 2% to 3.4% can be achieved in bilayers structures according to the length of the alkyl chains introduced on the bridged bithiophene moiety.

Then, the use of a rigid thieno[2,3-b]indole heterocycle allowed us to design, synthesize and characterize the smallest push-pull molecule able to reach 1% efficiency. It is worth noting that extending the conjugation length of this molecule by adding one thiophene unit leads to an increase of the efficiency up to 3.1%.

Finally, a molecular donor built from a bridged dithienyldicyanoethylene core functionalized at both sides by a triphenylamine unit was studied and led to less efficient OPV cells (0.3%) than its unbridged counterpart (1.1%).

Key Words

Conjugated systems, Thiophene, Rigidification, Covalent bridging, Organic semiconductor, Organic photovoltaics, Solar cells